DAS VANADIN ALS ELEKTROLYTISCHER SAUERSTOFFÜBERTRÄGER

* * DIPLOM-INGENIEUR KONRAD FLOR.

Das Vanadin
als elektrolytischer Sauerstoffüberträger.

Von der
Kgl. Technischen Hochschule zu München
zur Erlangung der Würde eines
DOKTORS DER TECHNISCHEN WISSENSCHAFTEN
(Doktor-Ingenieurs)
genehmigte Dissertation.

ACAD.
LUDB.BAT.
BIBL.

Vorgelegt von
Diplom-Ingenieur **Konrad Flor**
aus **Nürnberg**.

Referent:
Prof. Dr. W. Muthmann.

Korreferent:
Prof. Dr. G. Schultz.

Tag der mündlichen Prüfung: **6. Juli 1911.**

München.
Buchdruckerei J. B. Grassl, Goethestrasse 12.
1911.

Meinen lieben Eltern

in Dankbarkeit gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555418_0032

Nachstehende Arbeit wurde im elektro-chemischen Laboratorium der Kgl. Technischen Hochschule zu München ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, dem Vorstande der anorganisch- und elektro-chemischen Abteilung, Herrn Professor Dr. W. Muthmann, für das mir entgegengebrachte Wohlwollen an dieser Stelle aufrichtig zu danken. Ganz besonderen Dank schulde ich meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. H. Hofer, auf dessen Anregung hin vorliegende Arbeit entstand, und der mir bei der Ausführung derselben mit stets bereiter Liebenswürdigkeit zur Seite stand.

Das Vanadin, ein selten vorkommendes Element, ist durch die Mannigfaltigkeit der Valenzstufen seiner Verbindungen charakterisiert, in welchen es in zwei-, drei-, vier- und fünfwertigem Zustande auftritt. Diese Eigenschaft macht das Vanadin besonders für elektrolytische Prozesse wertvoll; so lassen sich die niederen Oxydationsstufen in vielen Fällen als gute Wasserstoffüberträger bei der Ausführung von elektrochemischen Reduktionsprozessen verwenden und hat es sich als ausserordentlich günstig bei der partiellen Reduktion organischer Körper erwiesen, da es die Ausführung dieser Versuche erst ermöglichte. In gleicher Weise könnten die höheren Oxydationsstufen des Vanadins als Ueberträger bei elektrochemischen Oxydationsprozessen sich verwenden lassen. Die Erfolge, die man bisher auf dem Gebiete der elektrolytischen Oxydationsprozesse aufweisen konnte, sind allerdings noch sehr geringe; man kann behaupten, dass dieselben innerhalb der letzten 10 Jahre um keinen Schritt vorwärts gekommen sind. Der bei der Elektrolyse entstehende Sauerstoff hat sich als ein zu energisches Oxydationsmittel gezeigt und führt deshalb zu einer Verbrennung des betreffenden Körpers. In einigen Fällen hat man durch die Anwendung gewisser anorganischer Verbindungen, welche leicht elektrolytisch oxydiert werden können, wie Cer = Mangansalze usw., eine gemässigtere Oxydation bewirkt; aber auch diese Versuche haben sich nicht verallgemeinern lassen. Das Vanadin wurde ebenfalls schon als Sauerstoffüberträger für solche Oxydationen von den Höchster-Farbwerken vorgeschlagen, aber eine technische Anwendung scheint es nicht gefunden zu haben. Ebensowenig hat man es versucht, die dabei auftretenden Vorgänge näher zu studieren, sodass gerade über die elektrolytische Oxydation bei Gegenwart von Vanadin nichts Genaues bekannt ist. Es

war daher die Aufgabe der vorliegenden Arbeit, das Vanadin für sich sowohl wie als Sauerstoffüberträger bei der Elektrolyse eingehend zu studieren. Auf die Ergebnisse dieser Arbeit soll erst im experimentellen Teil näher eingegangen werden; soviel sei aber jetzt schon bemerkt, dass sich das Vanadin nur sehr wenig als Sauerstoffüberträger bewährte und dass seine technische Anwendung aus diesem Grunde wohl unmöglich sein dürfte.

Experimenteller Teil.

Zuerst handelte es sich darum, durch Versuche festzustellen, in welchen anorganischen Säuren das Vanadin-Pentoxyd in genügender Menge gelöst wird, da bei der Elektrolyse die aus dem Vanadinsalz entstehende Vanadinsäure in Lösung gehalten werden muss. Ich führte zu diesem Zwecke einige Versuche mit einer ein-, zwei- und dreibasischen Säure aus, bei welchen vorerst das Vanadin in der vierwertigen Stufe in Lösung gebracht wurde; dieselbe wurde der Elektrolyse unterworfen, um zu prüfen, ob dabei eine Ausscheidung stattfindet oder ob alles Vanadin gelöst bleibt.

Als Ausgangsmaterial für meine Versuche benützte ich von Kahlbaum bezogenes chemisch reines Ammoniummetavanadat; dasselbe wurde durch Glühen in Vanadinsäure übergeführt, wobei aber die Temperatur nur so hoch gesteigert wurde, dass alles Ammoniak ausgetrieben wurde, die Masse selbst aber nicht ins Schmelzen kam.

Von den einwertigen Säuren kam hier eigentlich nur die Ueberchlorsäure in Betracht, da diese bei der Elektrolyse nicht weiter verändert wird und auf die zu oxydierenden Körper keine unerwünschten Nebenwirkungen ausüben kann. Leider erwies es sich, wie schon im voraus bemerkt sei, unmöglich, mit Hilfe von verdünnter Ueberchlorsäure für die Elektrolyse geeignete Lösungen von Vanadin herzustellen. Des Interesses halber möchte ich aber die ausgeführten Versuche kurz erwähnen. Die zu den Versuchen verwendete Ueberchlorsäure besass auf Grund einer Titration, bei welcher 10 ccm derselben 22,8 ccm $^1/_{10}$ n Na — OH verbrauchten, eine Konzentration

von 23,3 gr Ueberchlorsäure pro 100 ccm. Von dieser verdünnten Säure wurden ca. 50 gr mit 2 gr Vanadinpentoxyd versetzt; Lösung trat dabei nicht ein. Um das fünfwertige Vanadin in die vierwertige Stufe überzuführen und dadurch Lösung herbeizuführen, setzte ich dem Gemenge 6 ccm Jodwasserstoff als Reduktionsmittel zu und erhitzte hierauf in einem Jenaer Rundkolben längere Zeit auf einem Sandbade, um den Ueberschuss an Jod zu verjagen. Nach etwa drei Stunden war eine schön grün gefärbte Lösung entstanden, die immer noch Jod enthielt, welches ich zuerst durch Einleiten eines flotten Kohlensäurestromes und schliesslich noch mittels Schwefelkohlenstoff vollständig entfernte. Ein Ueberschuss an letzterem wurde durch Erhitzen auf dem Wasserbade vertrieben; so wurde eine klare, grüne Flüssigkeit erhalten.

Mit der so erhaltenen Lösung von der Hauptsache nach vierwertigem Vanadin in verdünnter Ueberchlorsäure führte ich eine elektrolytische Oxydation aus, um dasselbe in die fünfwertige Stufe überzuführen; die Versuchsanordnung war dabei folgende:

Es wurde als Elektrolysiergefäss ein Becherglas von ca. 200 ccm Inhalt verwendet, in welches 150 ccm der oben erhaltenen Lösung gebracht wurden. Als Anode diente ein Platinblech von $9 \times 4 = 36$ cm² Oberfläche. Zur Trennung der Pole wurde eine poröse Tonzelle angewendet, welche die Kathode, ein kleineres Platinblech und verdünnte Ueberchlorsäure als Kathodenflüssigkeit enthielt. Der Versuch wurde mit einer Stromstärke von 0,36 Am. entsprechend ein Ampère Stromdichte pro 1 qdm bei Zimmertemperatur ausgeführt.

Kurz nach Stromschluss konnte auf der Anode eine fortwährende Ausscheidung eines schwarzen, auf der Elektrode festhaftenden Körpers beobachtet werden, der den Stromdurchgang hinderte und immer wieder entfernt werden musste. Als nach dreistündiger Elektrolyse die grüne Farbe der Lösung verschwand und Gelbfärbung auftrat, unterblieb die Bildung der Ueberzüge. Auch diese gelbe Lösung hielt sich nicht lange, durch Erwärmen fiel sofort ein orangerotes Pulver aus, Vanadinsäure, die nur colloid gelöst war. Ausserdem trat bald ein intensiver Geruch nach Chlor auf, was sich dadurch

erklärt, dass die Ueberchlorsäure im Kathodenraum zu Salzsäure reduziert wurde, welche in den Anodenraum diffundierte. Aus diesen Erscheinungen geht hervor, dass sich eine derartige Lösung für meine Oxydationszwecke nicht eignet. Es wäre vielleicht von einigem Interesse gewesen, näheren Aufschluss über die Beschaffenheit des Elektrodenüberzuges zu bekommen und über die Vorgänge, die die Bildung desselben veranlassten. Da es für mich aber vor allem wichtig war, eine vierwertige Lösung des Vanadins zu erhalten, die bei der Elektrolyse sich als beständig erwies, so führte ich noch eine Anzahl weiterer entsprechend abgeänderter Versuche aus, ohne dabei allerdings zum Ziele zu kommen.

Ich stellte mir zuerst eine Lösung der Vanadinsäure in 3%igen Wasserstoffsuperoxyd her, worin sich dieselbe in der Wärme leicht löste und setzte 50 gr verdünnte Ueberchlorsäure zu. In dieser Lösung lag das Vanadin infolge eingetretener Oxydation in einer höheren Oxydationsstufe, als Pervanadinsäure, vor. Nun suchte ich die vierwertige Stufe durch Zusatz von einigen ccm Jodwasserstoffsäure zu erreichen. Es schied sich aber sofort ein schwarzer, unlöslicher Körper aus, der in warmer verdünnter Salzsäure mit grüner Farbe löslich war. Zur vierwertigen Stufe des Vanadins ohne Ausscheidung von solchem gelangt man also auf diese Weise nicht; daher versuchte ich noch diese Ueberführung auf elektrolytischem Wege.

Die Apparatur war dieselbe wie im vorgehenden Kapitel. Den Anodenraum bildete diesmal die Tonzelle, welche eine verdünnte Lösung von Ueberchlorsäure enthielt; als Kathodenflüssigkeit wurde eine Lösung von Vanadinsäure in 3%igem Wasserstoffsuperoxyd und Ueberchlorsäure verwendet; der Versuch wurde mit 0,3 bis 0,5 Am. Stromstärke durchgeführt.

Die Kathodenflüssigkeit, die anfangs eine rotbraune Farbe besass, nahm nach einhalbstündiger Elektrolyse ein mehr gelbes Aussehen an, ohne dass zunächst eine Ausscheidung auf der Elektrode zu beobachten war. Nach einer Stunde ging die Farbe in Grün über, um nach einer weiteren Stunde plötzlich zu verschwinden. Dabei entstand gleichzeitig auf der Kathode ein schwarzer Ueberzug, während die Flüssigkeit eine schmutzig-

graue bis braun-schwarze Färbung annahm. Die gleichen Erscheinungen traten immer wieder von neuem ein, als nach dem Abfiltrieren des ausgeschiedenen Körpers das Filtrat neuerdings elektrolysiert wurde. Es wurde daher der Versuch unterbrochen, da die Reduktion der Lösung ohne Abscheidung auch auf diesem Wege nicht durchgeführt werden konnte. Der Elektrodenüberzug selbst löste sich nach dem Abfiltrieren, Auswaschen und nachherigem Trocknen in kalter verdünnter Salzsäure unter Grünfärbung auf; er war also ein Vanadinoxyd. Auf Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd trat die bekannte intensive Rotfärbung ein.

Aus diesen Versuchen geht nun hervor, dass sich die für die Elektrolyse brauchbaren Lösungen von Vanadin in verdünnter Ueberchlorsäure nicht herstellen lassen, da sie schon an und für sich unbeständig sind und ausserdem bei der Darstellung selbst unter Bildung von Vanadinoxyden zersetzt werden. Dadurch verlieren die Lösungen die Eigenschaft, den elektrolytisch erzeugten Sauerstoff vollständig aufzunehmen und verunreinigen auch das Elektrolysenprodukt.

Von den zweiwertigen Säuren, die ich weiterhin auf ihre Fähigkeit prüfte, mit Vanadin geeignete Elektrolyte für Oxydationszwecke zu liefern, wurde die Schwefelsäure gewählt. Die Vanadinsäure wurde in bekannter Weise in Lösung gebracht, indem sie mit Schwefeldioxyd zur vierwertigen Stufe reduziert wird; 5 gr derselben wurden mit 4 gr konzentrierter Schwefelsäure und 30 gr Wasser versetzt und bis zur vollständigen Lösung unter fortwährendem Erwärmen Schwefeldioxyd eingeleitet. Nach erhaltener Lösung wurde ein Ueberschuss desselben durch einen raschen Kohlensäurestrom verjagt. Die erhaltene Flüssigkeit, welche das Vanadin in der vierwertigen Stufe als Vanadylsulfat enthielt, unterwarf ich der elektrolytischen Oxydation in demselben Apparate, wie er bei den anderen Elektrolysen verwendet wurde. Als Kathodenflüssigkeit, die in der Tonzelle enthalten war, verwendete ich verdünnte Schwefelsäure; die Elektroden waren die früher benützten. Die Elektrolyse wurde bei Zimmertemperatur mit ca. 3 Am Stromdichte entsprechend einer Stromstärke von 1 Am durchgeführt. Nach einer Stunde bereits färbte sich

die Lösung grün, nach einer weiteren Stunde war sie gelb, sodass also die Oxydation des Vanadins zur fünfwertigen Form gelungen war, allerdings nicht ganz ohne Ausscheidung eines gelbgefärbten Körpers an der Anode. Dieser ist natürlich Vanadinsäure Im Vergleich zu den Oxydationsversuchen in überchlorsaurer Lösung ergibt sich eine vollständige Oxydation des Vanadins, was dortselbst nicht der Fall war.

Schliesslich prüfte ich noch das Verhalten der Phosphorsäure, als einer dreibasischen Säure, bezüglich ihrer Verwendbarkeit zur Herstellung von Vanadinlösungen für elektrolytische Oxydationszwecke. Zunächst wurde die Vanadinsäure mit konzentrierter Phosphorsäure erhitzt, wobei jedoch keine Lösung eintrat; dagegen entstand ein schön grün schillernder Niederschlag. Ganz analog verhielt sich die Vanadinsäure gegen ein Gemenge von konzentrierter Phosphorsäure und 3%igem Wasserstoffsuperoxyd in der Hitze. Sie blieb ebenfalls ungelöst.

Alle diese Versuche lehrten, dass das Vanadin in schwefelsaurer Lösung am beständigsten und bei der Elektrolyse am geeignetsten ist, sodass in der Folge nur mit schwefelsäurehaltigen Lösungen operiert wurde. In einigen Fällen machte sich allerdings dieselbe in sehr störender Weise bemerkbar, indem sie Nebenwirkungen ausübte, welche die gewünschte Untersuchung unmöglich machte. In solchen Fällen fehlt ein geeignetes Mittel vollständig, das Vanadin als Sauerstoffüberträger zu verwenden. Das für die folgenden Versuche benützte Vanadylsulfat wurde durch Auflösen von Vanadinsäure nach dem auf Seite 6 beschriebenen Verfahren gewonnen. In der so erhaltenen konzentrierten Lösung wurde zunächst die Konzentration an Vanadin und Schwefelsäure festgestellt.

Der Gehalt an Vanadin wurde durch Titration mit Kaliumpermanganat in der Siedehitze nach den Angaben von Treadwell, Analytische Chemie, bestimmt. Dabei ergab sich, dass 10 ccm der Vanadylsulfatlösung 14,0 ccm Kaliumpermanganat (1 ccm $K Mn O_4$ = 0,00077 gr O_2) verbrauchten; demnach enthält die Lösung 2,66 gr — Atome Vanadin im Liter.

Den Gehalt an Gesamtschwefelsäure, darunter ist jene, die an das Vanadin gebunden ist, und der in der Lösung

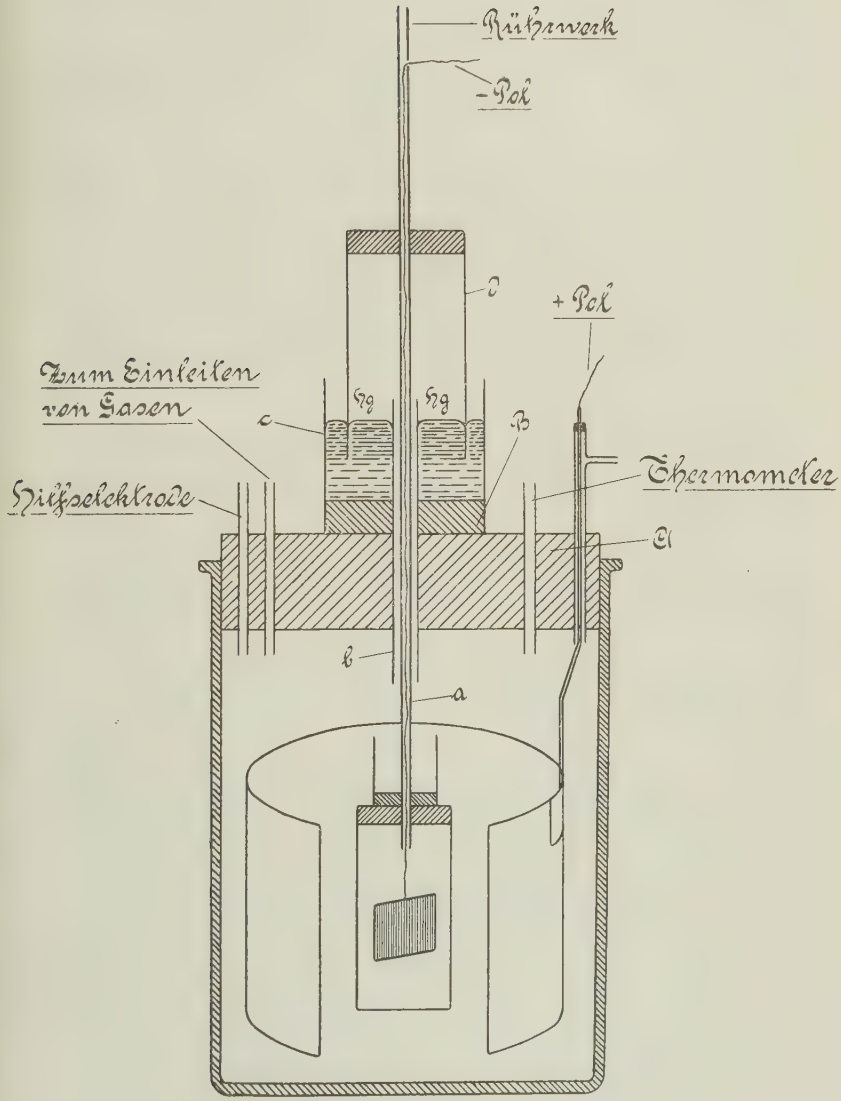
vorhandenen freien Schwefelsäure zu verstehen, erhielt ich durch Fällen von 10 ccm einer verdünnten Vanadylsulfatlösung (5 : 100) mit heissem, salzsaurem Bariumchlorid in der Siedehitze. Dabei wurden 0,1813 gr Bariumsulfat gefunden entsprechend 29,56% Schwefelsäure. In einem Liter sind demnach 295,6 gr Schwefelsäure oder $\frac{295,6}{49} = 6,03$ gr äquiv. Schwefelsäure enthalten. Davon sind an das Vanadin als $VdO \cdot SO_4$ 260,6 gr gebunden, sodass die Lösung 35 gr oder $\frac{35}{49} = 0,71$ gr äquiv. freie Schwefelsäure im Liter enthält.

Apparatur.

Es möge nun der Apparat, der zur Ausführung der elektrolytischen Oxydationsprozesse in grösserem Masstabe diente, an der Hand einer Skizze beschrieben werden. Derselbe bestand aus einem starkwandigen Glaszylinder von ca. 350 ccm Inhalt, der mit einem Gummistopfen luftdicht abgeschlossen war. Dieser war mit mehreren Bohrungen versehen, die zur Aufnahme der verschiedenen Apparatenbestandteile dienten.

Durch die mittlere Bohrung führte eine mit dem Rührwerk in Verbindung stehende längere Glasröhre a, an deren unterem Ende eine Pukalbzelle mittels eines Gummistopfen luftdicht abgeschlossen war; dieselbe enthielt ein kleines Platinblech als Kathode. Die Stromzufuhr geschah durch einen langen Kupferdraht, der durch die Glasröhre a geleitet wurde und zum negativen Pol der Stromquelle führte. Die Tonzelle hatte ausserdem noch den Zweck, als Diaphragma und zum Durchmischen der Elektrolyten-Flüssigkeit zu dienen. Das Rohr a ist nun von einem etwas weiteren Rohre b umgeben, das durch den Gummistopfen A und B gehalten wird. Auf letzterem sitzt das Rohr c; zwischen c und b ist noch eine Glasröhre d mit einem kleinen Gummistöpsel an a gasdicht derartig angebracht, dass etwa die obere Hälfte über Rohr c herausragte, während der untere Teil nicht vollständig auf den Stöpsel B aufsass. Der Zwischenraum war mit einer Schicht Quecksilber ausgefüllt, wodurch ein Entweichen des Gases aus dem Anodenraum unmöglich gemacht wurde. Die ganze Vorrichtung hatte den Zweck, den Apparat mit einem gasdichten Rührer zu versehen.

Skizze zu Seite 8.



Durch eine zweite Bohrung führte ein T-Rohr, dessen vertikaler Schenkel zur Aufnahme der Anode bestimmt war. Der horizontale war an eine Eudiometerröhre angeschlossen, um die an der Anode entstehenden Gase auffangen und gleichzeitig die Stromausbeute bestimmen zu können. Aus diesem Grunde schaltete ich in den Stromkreis ein Knallgasvoltameter ein, das ebenfalls mit einer Eudiometerröhre verbunden war.

Eine dritte Bohrung enthielt eine Glasröhre, die am unteren Ende spitz ausgezogen war und direkt an die Anode hinführte. Diese Vorrichtung war für jene Versuche gedacht, bei denen beispielsweise Gase mit Hilfe von Vanadin oxydiert werden sollten; das Rohr wurde absichtlich so nahe an die Elektrode geführt, damit die Gasblasen möglichst an der Anode entlang aufsteigen müssen und auf solche Weise vollständig der Oxydation zugeführt werden.

Um bei den Versuchen die Temperatur bestimmen zu können, wurde durch eine weitere Oeffnung auch ein Thermometer angebracht.

Zur Bestimmung des anodischen Potentiales führte eine Röhre aus Glas, die unten kapillar ausgezogen war, zur Anode; um ein Aufsteigen von Gasbläschen in die Röhre möglichst zu vermeiden, war dieselbe an ihrem Ende nach oben gebogen. Das ausserhalb des Gefässes befindliche Ende der Röhre wurde durch eine —'—-Röhre, die an den beiden nach abwärts gebogenen Armen durch 2 Glashähne verschlossen werden konnte, mit der Normalelektrode verbunden. Diese Einrichtung hatte den Zweck, die Herstellung der elektrolytischen Leitung in der Weise zu ermöglichen, dass einerseits der Elektrolyt, anderseits die Zwischenflüssigkeit, in diesem Falle $\frac{1}{1}$ n H_2SO_4, aufgesaugt wurden, bis sie sich an dem Vereinigungspunkt der beiden Arme der T-Röhre berührten. Die Potentiale liessen sich aus der elektromotorischen Kraft des auf diese Weise erhaltenen Elementes berechnen. Als Normalelektrode wurde eine Mercurosulfatelektrode verwendet, deren Füllung aus $\frac{1}{1}$ n H_2SO_4 bestand. Zur Berechnung benützte ich den Wert E + 0,69 Volt, der also auf eine Wasserstoffelektrode gleich 0 bezogen ist und dessen Vorzeichen die Ladung der Elektrode

angibt. Die Messung selbst wurde nach der Poggendorf-Ostwald'schen Kompensationsmethode ausgeführt und als Nullinstrument das Kapillarelektrometer in Anwendung gebracht.

Um das Potential, welches der in der Flüssigkeit vorhandenen Vanadinstufe entspricht, zu erhalten, brachte ich eine Hilfselektrode aus Platindrahtnetz an, die in derselben Weise mit der Normalelektrode verbunden war, wie dies vorher erwähnt wurde. Die Anwendung eines Platindrahtnetzes sollte verhindern, dass von der Anode zur Kathode verlaufende Stromlinien das Potential der Hilfselektrode beeinflussen. Besonders angestellte Versuche, bei welchen Potentialmessungen zuerst während des Stromdurchganges und sofort darauf nach Stromunterbrechung ausgeführt wurden, ergaben, dass der Fehler so gering ist, dass ich denselben vernachlässigen konnte.

Versuche der elektrolytischen Oxydation von Vanadylsulfat zu Vanadinsäure an verschiedenen Metallelektroden.

Es war zunächst meine Aufgabe, die Bedingungen festzustellen, unter denen die Oxydation des vierwertigen zum fünfwertigen Vanadin unter Berücksichtigung der günstigsten Ausnützung des Stromes vor sich geht.

Der Elektrolyt, dessen Volumen 300 ccm beträgt, enthielt das Vanadin in einer Konzentration von $^2/_5$ gr Atomen, pro Liter (als Vanadylsulfat) und einen Zusatz von soviel Schwefelsäure, dass die Lösung zweifach äquiv. war; diese Lösung wurde aus 48 ccm der konzentrierten Vanadinlösung und 29 gr konzentrierter Schwefelsäure sowie Verdünnen auf das Volumen 300 ccm mit Wasser hergestellt. Die verwendete Anode, aus einem Platindrahtnetz bestehend, hatte eine wirksame Oberfläche von 140 cm^2; die Kathode, ein Platinblech, mass $5 \times 4 = 20$ cm^2. Die Kathodenflüssigkeit war verdünnte Schwefelsäure von Zimmertemperatur. Die Stromstärke während des Versuches betrug 0,7 Am. entsprechend einer Stromdichte von $D_{100} = 0{,}5$ Am.

Bei diesem Orientierungsversuche begnügte ich mich damit, nur die Stromausbeuten festzustellen. Dieselben sind aus nachfolgender Tabelle zu ersehen:

Zeit in Minuten	Stromausbeute in %	Farbe der Lösung
0	—	blau
30	83,8	„
60	52,7	grün
90	43,7	grüngelb
120	16,1	gelbgrün
150	5,0	gelb

Der Versuch lässt vor allem erkennen, dass eine vollständige Aufnahme des elektrolytisch erzeugten Sauerstoffes durch das Vanadin überhaupt nicht stattfindet, da von Anfang ab die Stromausbeute unter 100% ist. Sie nimmt vielmehr mit dem Fortgang der Elektrolyse kontinuierlich ab. So wird bereits nach einer Stunde nur noch die Hälfte des Stromes ausgenützt, nach 2 Stunden nur 16%, während der übrige Sauerstoff unausgenützt entweicht. Schon diese Resultate lassen ersehen, dass das Vanadin die für einen Sauerstoffüberträger so wichtige Eigenschaft, sehr glatt und energisch den Sauerstoff aufzunehmen, nicht besitzt.

Um eine bessere Ausnützung des Stromes zu erzielen, verringerte ich die Stromstärke; bei diesem Versuch war es auch von Bedeutung, die Potentiale zu bestimmen, um zu erfahren, in welcher Weise die Oxydation des Vanadins vor sich geht. Die Messung erstreckte sich sowohl auf die anodischen als auch die Gleichgewichtspotentiale der Lösung. Der Elektrolyt war in der gleichen Weise zusammengesetzt wie im vorigen Versuche; die Stromstärke betrug 0,35 Am. — 0,25 Am. Stromdichte. Die Temperatur wurde vorläufig nicht geändert. Die dabei erhaltenen Werte sind in nachstehender Tabelle zusammengefasst:

Zeit in Min.	Anoden-potential	Eigen-potential	Strom-ausbeute %	Bemerkung.
vor Stromschluss	+0,94	+0,94	—	blau
0	1,55	0,94	100	„
30	1,57	0,97	100	„
60	1,64	1,01	81,4	„
90	1,66	1,04	64,4	blaugrün
unterbrochen bis 120	1,68	1,05	—	„
z. nächsten Tag 0	+1,68	+1,05	—	blaugrün
30	1,72	1,05	38,8	„
60	1,84	1,07	28,0	gelbgrün
90	2,01	1,09	—	„
120	2,06	1,11	5,0	gelb

Aus den Potentialen ist zu ersehen, dass das Anoden-Potential sofort nach Stromschluss stark in die Höhe geht und im Verlaufe der Elektrolyse auf 2,06 Volt ansteigt, während die Eigenpotentiale viel langsamer zunehmen, entsprechend der Zunahme der Vanadinsäure. Was den Einfluss der Stromdichte auf die Stromausbeuten anbelangt, so zeigt die Tabelle klar, dass trotz Verminderung der Stromstärke die Ausnützung des Stromes eine gleich schlechte ist, wie bei dem ersten Versuche; sie bleibt in diesem Falle zwar eine halbe Stunde lang 100%ig, erreicht aber mit Zunahme der Zeitdauer nahezu dieselben Werte.

Um auch den Einfluss der Stromdichte auf die Stromausbeuten bei konzentrierten und warmen Lösungen zu studieren, stellte ich einen besonderen Versuch an, bei welchem die Konzentration des Elektrolyten in Bezug auf den Vanadingehalt 2,5 mal grösser war und ausserdem die Stromdichte in kurzen Zwischenräumen erhöht wurde. Ich ging dabei von der Annahme aus, dass durch Erhöhung der Vanadinkonzentration sowie die höhere Temperatur die Reaktionsgeschwindigkeit des Vorganges vergrössert wird, sodass der erzeugte Sauerstoff rascher auf das Vanadin übertragen werden müsste. Der diesmal verwendete Elektrolyt enthielt 1 gr Atom Vanadin und 2 f. äquiv. H_2SO_4 im Liter gelöst. Die Temperatur wurde während der Elektrolyse auf 50° gehalten durch Einstellen des Gefässes in ein erhitztes Wasserbad. Die Beobachtungen sind aus der folgenden Tabelle zu ersehen:

Ampère		Anoden-	Eigen-	Ausbeute
D_{100}	J	potential		%
	vor Stromschluss	+0,94	+0,94	—
0,5	0,7	1,52	0,96	81,2
1,0	1,4	1,62	0,97	79,3
1,5	2,1	1,78	0,99	63,9
2,0	2,8	1,88	0,99	50,1
2,5	3,5	1,89	1,01	49,0
3,0	4,2	1,90	1,05	10,0

Der Versuch wurde, um den Elektrolyten bei den verschiedenen Stromausbeutemessungen möglichst wenig zu verändern, so angestellt, dass die Aenderung der Stromdichte

bezw. Stromstärke sofort nach der Ausbeutemessung vorgenommen, der Strom also nur solange geschlossen wurde, als dies für die Ausführung einer Messung nötig war. Dadurch, dass ich bei den verschiedenen Stromdichten nicht auch immer wieder eine frische Elektrolytenlösung verwendete, sind natürlich die Resultate nicht vollkommen vergleichbar, da die Erhöhung der Stromstärke gleichzeitig mit durch vorhergegangener Elektrolyse veränderten Vanadylsulfatlösung zusammentrifft. Die Resultate sind jedoch für die vorliegenden Zwecke vollauf genügend, da es mir hier weniger darauf ankam, die genauen Verhältnisse, die bei der elektrolytischen Oxydation des vierwertigen Vanadins mit verschiedenen Stromstärken vorherrschen, festzustellen.

Bei diesem Versuch zeigte es sich auch, dass mit der Vergrösserung der Stromdichte der Einfluss auf die Hilfselektrode sich immer mehr geltend macht. So betrug z. B. mit 1 Am. Stromdichte der Wert für das Gleichgewichtspotential der Lösung mit Stromdurchgang 1,01 Volt, nach Stromunterbrechung dagegen 0,99 Volt, eine Differenz von 0,02 Volt, die nicht mehr vernachlässigt werden darf. Ich habe deshalb im allgemeinen die an der Hilfselektrode gemessene Potentiale bei Stromunterbrechung bestimmt.

Aus der Tabelle ist zu entnehmen, dass trotz der erhöhten Konzentration der Vanadinlösung und der erhöhten Temperatur auch bei der kleinen Stromdichte von 0,5 Am. eine 100%ige Stromausbeute nicht auftritt. Mit Erhöhung der Stromdichte nehmen die Stromausbeuten, wie dies auch leicht erklärlich ist, ab; doch ist der Abfall ein sehr rascher, sodass schon bei 2 Am.-Stunden (eine Stromdichte, die bei technischen Versuchen noch sehr mässig ist) nurmehr 50% vorhanden sind. Aus diesem Verhalten muss man den Schluss ziehen, dass sich beim Vanadin kaum so günstige Bedingungen ausfindig machen lassen werden, dass es als Sauerstoffüberträger Verwendung, ausser in ganz beschränktem Masse, finden wird und vor allen Dingen, bei solchen Prozessen nicht in Frage kommt, bei denen eine grosse Stromstärke erforderlich ist.

Bei der Betrachtung der Potentiale ergibt sich, dass wie beim vorhergehenden Versuche nach Einschaltung des Stromes

das Anodenpotential sofort in die Höhe schnellt. Was die Ursache dieser merkwürdigen Erscheinung anbelangt, so soll darüber erst später weiteres angegeben werden. Es sei hier nur darauf hingewiesen, dass aus der Höhe dieses Potentiales, das bis 1,9 Volt ansteigt, sich ohne weiteres ergibt, dass Sauerstoffentwicklung an der Elektrode stattfinden muss.

Noch einen Versuch führte ich mit dem Platindrahtnetz aus, bei welchem für eine gute Mischung der Elektrolytenflüssigkeit gesorgt wurde. Ich suchte dies durch rasche Rotation der Kathodenzelle zu bewerkstelligen und konstatierte dann auch, dass dadurch sicher eine sehr viel energischere Durchrührung stattfindet. Die kräftige Rührung sollte das Vanadin an der Anode sehr schnell erneuern, sodass die Sauerstoffaufnahme dadurch besser erfolgen könnte. Als Elektrolyten benützte ich die konzentrierte Vanadylsulfatlösung wie beim letzten Versuch, die 1 gr Atom Vanadin und 2 f. äquiv. H_2SO_4 im Liter enthielt. Die Lösung wurde zuerst eine Stunde lang mit 1 Am. Stromdichte elektrolysiert, damit sie sicher Sauerstoffgas entwickelte, und nun wurde das Rührwerk eingeschaltet. Ich stellte 3 verschiedene Rührgeschwindigkeiten ein und erhielt dabei die in der folgenden Tabelle niedergelegten Resultate.

J (Am)	Anoden-potential	Eigen-potential	Ausbeute %	Bemerkungen	
vor Stromschluss	+1,03	+1,03	—		
0,7	1,56	1,03	60,8	kleinste	Rührgeschwindigkeit
0,7	1,68	1,04	63,1	mittlere	
0,7	1,79	1,06	63,0	grösste	

Bei dem Versuche wurde die Lösung mit Veränderung der Rührgeschwindigkeit nicht gewechselt und die Stromausbeutemessungen hintereinander ausgeführt; jede einzelne Messung nahm etwa $^1/_4$ Stunde in Anspruch. Dass das Rühren einen gewissen Einfluss ausübt, ist nach den oben gebotenen Tatsachen wohl nicht zu leugnen; denn zwischen dem ersten und dritten Versuch liegt eine Zeitdauer von $^3/_4$ Stunden, in welcher Zeit bei den anderen Elektrolysen die Stromausbeute schon bedeutend abgenommen hatte, während sie in diesem Falle trotz Fortdauer der Elektrolyse mit Erhöhung der Rühr-

geschwindigkeit sogar besser wurde, wenn auch nicht viel. Auf die Potentiale dagegen scheint das Rühren gar keinen Einfluss zu haben. Denn die Anodenpotentiale gehen nach Stromschluss ebenso rasch in die Höhe wie bei den Versuchen, bei denen der Elektrolyt nicht bewegt wurde; die Eigenpotentiale steigen wie dort sehr mässig an. Jedenfalls hat es sich gezeigt, dass es gut ist, bei den Versuchen mit mittlerer Rührgeschwindigkeit zu arbeiten, um diesen Einfluss auf die Ausbeute möglichst auszunützen.

Um zu erfahren, ob eventl. das Elektrodenmaterial selbst bezw. der Oberflächenzustand desselben einen Einfluss auf die stets auftretende Gasentwicklung ausübt, habe ich bei den nun folgenden Versuchen als Anode ein blankes Platinblech, bezw. ein platiniertes Platinblech und auch ein Bleiblech benützt.

Zunächst wurde das Verhalten des Vanadins bei der Oxydation an einem

blanken Platinblech

studiert. Dasselbe wurde mit einer Paste aus Polierrot und Alkohol feinst gereinigt, um eine möglichst glatte Oberfläche zu erhalten, dann mit Salpetersäure ausgekocht und zum Schlusse gut ausgeglüht; die Elektrode besass eine Oberfläche von 49 cm^2. Bevor ich auf die näheren Erscheinungen, die bei der Elektrolyse einer Vanadylsulfatlösung auftreten, eingehen konnte, war es unerlässlich, einen Versuch anzustellen, der mir einen Einblick gewährte, welchen Einfluss die Veränderung der Stromstärke bezw. Stromdichte auf den Vorgang ausübt. Als Elektrolyt wurden 300 ccm Vanadylsulfatlösung, $^2/_5$ grammatome Vd. und 2 f. äquiv. H_2SO_4 enthaltend, verwendet; die Temperatur betrug 50°. In der untenstehenden Tabelle sind die Beobachtungen zusammengefasst:

Ampère		Anoden-	Eigen-	Ausbeute
D_{100}	J	potential		%
	vor Stromschluss	+0,95	+0,95	—
1	0,5	+1,11	0,97	100
2	1,0	1,25	1,01	100
3	1,5	1,37	1,05	90,1
4	2,0	1,73	1,05	69,5
5	2,5	1,93	1,09	50,0
6	3,0	2,05	1,11	35,5

Auch bei diesem Versuche geschah die Aenderung der Stromdichte ohne Erneuerung der Lösung, sodass die Stromausbeuten von der allmählichen Anreicherung der Vanadinsäure beeinflusst sind. Sehr wohl lässt sich aber ein Vergleich mit dem Parallelversuch bei Verwendung eines Platindrahtnetzes als Anode anstellen. Dabei ergibt sich nun, dass in dem letzteren Falle vor allem der durchgeschickte Strom zunächst quantitativ ausgenützt wird, da die Stromausbeuten 100% bleiben. Während im ersten Falle schon mit 1 Am. Stromdichte nur ca. 79% des Stromes ausgenützt werden, ist hier auch mit 2 Am. Stromdichte eine vollständige Ausnützung zu konstatieren gewesen. Es nehmen jedoch dann mit Zunahme der Zeit die Ausbeuten ebenfalls verhältnismässig rasch ab, sodass schon mit D_{100} = 5 Am. entsprechend 2,5 Am. Stromstärke nurmehr die Hälfte der angewandten Strommenge zu Oxydationszwecken verwendet wird. Auffällig ist ferner, dass hier nach Stromschluss die Potentiale an der Anode etwas sanfter ansteigen als beim analogen Versuch; erst mit Erreichung des Eigenpotentiales von 1,05 Volt findet eine sprungweise Aenderung statt, indem dasselbe um 0,3 Volt positiver wird. Erwähnt sei nochmals, dass die Eigenpotentiale stets nach Stromunterbrechungen gemessen wurden; das Gleiche gilt auch von den folgenden Versuchen.

Da der Versuch gelehrt hat, dass mit 1 Am. Stromdichte die Oxydation des Vanadylsulfates zunächst quantitativ verläuft, führte ich die Oxydation desselben mit der oben erwähnten Stromdichte durch; dabei wurden die Potentiale an der Anode und der Hilfselektrode genau festgestellt. Dieselben sollten mir einen tieferen Einblick in den Verlauf des Vorganges verschaffen: gearbeitet wurde bei einer Temperatur von 50°.

Zeit in Min.	Anoden-	Eigen- potential	Ausbeute %	Bemerkungen
vor Stromschluss	+ 0,95	+ 0,95	—	blau
30	1,29	0,95	100	„
60	1,37	0,98	100	„
90	1,40	1,00	100	„
120	1,41	1,01	100	grün

Zeit in Min.	Anoden-	Eigen- potential	Ausbeute %	Bemerkungen
150	+ 1,88	+ 1,05	95,0	grün unterbrochen bis z. nächsten Tag
30	1,90	1,06	67,7	gelbgrün
60	2,05	1,08	—	gelb

Beim Betrachten obiger Tabelle ist zu ersehen, dass die Anoden- und Gleichgewichtspotentiale der Lösung vorerst langsam positiver werden, wobei der Strom quantitativ ausgenützt wird. Erst nach $1\frac{1}{2}$stündiger Elektrolyse findet plötzlich ein Sprung des Anodenpotentiales von 1,4 auf 1,8 Volt statt. Bis zu diesem Werte sind also die Potentiale an der Anode wesentlich unterhalb des Wertes bei dem Versuch mit der Platindrahtnetzelektrode. Es ist klar, dass der Zustand des blanken Platinbleches während der Elektrolyse ein anderer sein muss als der des Platindrahtnetzes, denn sonst könnten diese Abweichungen nicht auftreten. Wenn am blanken Platinblech die Stromausbeute 100% beträgt, d. h. aller Sauerstoff aufgenommen wird, an dem Platindrahtnetz dagegen nicht, so folgt daraus, dass an der Oberfläche des Platindrahtnetzes Hemmnisse vorhanden oder entstanden sein müssen, die den Sauerstoff verhindern, mit dem Vanadin vollständig zu reagieren. Katalytische Einflüsse können dies nicht sein, da sowohl das blanke Blech wie die Drahtnetz-Elektrode gleich behandelt waren. Es bleibt nichts anderes übrig, als die Abscheidung eines Ueberzuges auf der Drahtnetz-Elektrode anzunehmen, der als Diaphragma wirkend die quantitative Aufnahme des elektrolytisch erzeugten Sauerstoffs verhindert. Diese Diaphragma muss aber auch an der blanken Platinblechelektrode auftreten, wie der Sprung des Potentiales von 1,4 auf 1,8 Volt und die damit verbundene Verringerung der Stromausbeute ersehen lässt. Auf dem blanken Platinblech findet also die Diaphragmenbildung erst später statt als am Platindrahtnetz, eine Erscheinung, die sich wohl darauf zurückführen lässt, dass die dünnen Drähte, aus denen das Drahtnetz besteht, leichter mit einem festhaftenden Ueberzug bedeckt werden, da dieser

allseitig zusammenhängt, während auf dem ebenen Platinblech der Ueberzug, auch wenn er entstünde, nicht so gut haftet und sich immer wieder losreisst. Bei späteren Versuchen mit dem Platindrahtnetz und platinierten Platinblech ist es auch gelungen, auf der Elektrode einen festhaftenden Ueberzug zu erkennen, der sich bei näherer Untersuchung als Vanadinsäure, die während der Elektrolyse abgeschieden wurde, entpuppte.

Das abweichende Verhalten der Platindrahtnetz- und der Platinblechelektrode veranlasste mich, auch Versuche mit einem

platinierten Platinblech

als Anode auszuführen. Dazu wurde ein Platinblech von ca. 50 cm^2 Oberfläche verwendet. Nachdem dasselbe längere Zeit mit einer Lösung von Dikaliumdichromat und konzentrierter Schwefelsäure behandelt wurde, um die Oberfläche möglichst von fettigen Bestandteilen zu befreien, wurde es als Anode in eine Platinierflüssigkeit eingehängt, die nach den Angaben von „Kohlrausch“ aus 3 gr Platinchlorid und 0,02 gr Bleiacetat in 100 gr Wasser gelöst, zusammengesetzt war. Als Kathode benützte ich einen Stift aus Platin und regulierte nun die Stromstärke so, dass an der Anode eben eine schwache Gasentwicklung stattfand; nach mehrmaligem Wenden der Anode gelang es, auf diese Weise einen schönen gleichmässigen Ueberzug von Platinschwarz auf dem Platinblech zu erhalten. Dasselbe wurde mit Wasser mehrmals abgewaschen und einige Zeit darin stehen gelassen. Die Oxydationsversuche wurden mit 300 ccm des Elektrolyten von derselben Zusammensetzung wie bei dem vorhergehenden Versuche vorgenommen.

Der erste Versuch diente dazu, den Einfluss der Stromdichte kennen zu lernen; um denselben möglichst analog dem vorhergehenden durchzuführen, hielt ich die Temperatur auf 50°. Die Resultate sind aus der folgenden Tabelle ersichtlich:

Ampère		Anoden-	Eigen-	Ausbeute
D_{100}	J	potential		%
	vor Stromschluss	+0,95	+0,95	—
1	0,5	1,05	0,99	100
2	1,0	1,23	1,01	100
3	1,5	1,50	1,05	95,4
4	2,0	1,73	1,07	73,1
5	2,5	1,89	1,09	47,0
6	3,0	2,03	1,11	33,3

Nach den gefundenen Zahlen ist zu schliessen, dass hier ebenfalls keine wesentliche bessere Ausnützung des Stromes stattfindet. Anfangs bleiben die Ausbeuten wohl 100%, dann gehen sie bei Einschaltung von 1,5 Am. Stromstärke auf 95% herab, um in gleicher Weise wie bei den entsprechenden Versuchen mit einem Platindrahtnetz und Platinblech immer schlechter zu werden. Es wäre eigentlich zu erwarten gewesen, dass am platinierten Platinblech infolge der ausserordentlich grossen Oberfläche der Elektrode der Sauerstoff viel leichter vom Vanadin aufgenommen werden könnte.

Um die Verhältnisse noch genauer studieren zu können, wurde ein Versuch angesetzt, bei dem mit einer Stromdichte von 1 Am. = 0,5 Am. Stromstärke und bei einer Temperatur von 50° gearbeitet wurde. Der Elektrolyt bestand aus 300 ccm Vanadylsulfatlösung mit $^2/_5$ grammatomen Vd. und 2 f. H_2SO_4.

Zeit in Min.	Anoden-	Eigen- potential	Ausbeute %	Bemerkungen
30	+1,05	+0,95	—	+0,95 V vor Stromschluss blau
60	1,07	0,97	100	„
120	1,11	0,97	100	„
150	1,37	1,05	100	„
180	1,77	1,09	75,6	grün
210	1,81	1,09	—	„
240	1,89	1,11	45,8	„
270	1,95	1,11	20,3	gelb

Bei der Betrachtung der Tabelle fällt gegenüber den bisherigen Versuchen am meisten auf, dass die anodischen Potentiale nur wenig höher sind als die Eigenpotentiale der Lösung. Erst bei dem Wert 1,05 Volt des Flüssigkeitspotentiales wird der Unterschied etwas grösser und das Anodenpotential steigt dann sehr rasch auf die Werte, die auch bei den anderen Metallelektroden mit dem Eintritt der geringen Stromausbeuten auftraten. Durch dieses abweichende Verhalten der platinierten Platinelektrode wird auch die Oxydation des vierwertigen zum fünfwertigen Vanadin begünstigt, insoferne das Oxydationspotential der Vanadinlösung bei kleinem Anodenpotential sich höher steigern lässt als an der blanken Metallelektrode. Sehr merkwürdig ist es, dass der

Sprung des Anodenpotentiales etwa bei dem Flüssigkeitspotential 1,05 Volt auftritt. Lässt man die oben gegebene Erklärung über dieses Verhalten gelten, so muss man wohl annehmen, dass die Diaphragmenbildung etwa bei 1,05 Volt erfolgt, bezw. so stark wird, dass damit die Verringerung der Stromausbeute und das starke Anwachsen des Anodenpotentiales eintritt. Fasst man alles zusammen, so ergibt sich, dass infolge ihrer grossen Oberfläche die platinierte Platinelektrode wohl im Stande ist, anfänglich mehr Sauerstoff festzuhalten und auf das Vanadin zu übertragen als die anderen Elektroden. Von dem Punkt 1,05 Volt aber verhalten sich alle Elektroden nahezu gleich, da nun das entstehende Diaphragma die Verschiedenheit der Oberfläche aufhebt. Sobald die diesem Potential entsprechende Konzentration erreicht ist, lässt sich unter keinen Umständen die Ausscheidung von Vanadinsäure vermeiden und damit stehen im innigen Zusammenhange Sauerstoffentwicklung und schlechte Stromausbeuten. Auf solche Weise verliert das Vanadin die Fähigkeit, die Rolle eines Sauerstoffüberträgers zu spielen, wenn es darauf ankommt, Oxydationsprozesse bei Spannungen auszuführen, die höher als 1.05 Volt liegen. Ich habe auch noch durch einen besonderen Versuch festgestellt, dass auf der Elektrode wirklich kleine Mengen von Vanadinverbindungen vorhanden sind. Zu diesem Zwecke wurde die Elektrode zuerst sehr sorgfältig mit Wasser gespült und ausgelaugt, worauf sie mit einer Mischung von verdünnter Schwefelsäure und schwefliger Säure in der Wärme längere Zeit behandelt wurde. Nach dem Eindampfen der Flüssigkeit und Lösen in Salzsäure liess sich in der Tat Vanadin, wenn auch nur in sehr geringen Mengen, nachweisen.

Schliesslich wollte ich noch einige Oxydationsversuche bei Verwendung einer Anode aus

Bleiblech

ausführen. Vor allem war es wieder von Interesse und von Bedeutung, den Einfluss der Stromdichte kennen zu lernen. Als Elektrolyt wurden 300 ccm Vanadylsulfatlösung benützt. Die Anode, die mit einer Messingdrahtbürste gründlich gereinigt wurde, besass eine Oberfläche von ca. 50 cm^2; die

Temperatur betrug 50°. Die folgende Tabelle lässt ersehen, in welchem Zusammenhange die Stromausbeute mit der Variation der Stromdichte steht.

Ampère D_{100}	J	Anoden- potential	Eigen- potential	Ausbeute %
	vor Stromschluss	+ 0,95	+ 0,95	—
1	0,5	1,40	1,01	100
2	1,0	1 62	1,05	100
3	1,5	1,83	1,07	75,6
4	2,0	2,01	1,09	—
5	2,5	2,09	1,11	49,0
6	3,0	2,10	1,13	30,3

Die obigen Zahlen besagen, dass die Oxydation hier in derselben Weise verlaufen wird wie in den anderen 3 Fällen. Die Stromausbeuten zeigen mit Erhöhung der Stromstärke einen ganz ähnlichen Abfall, indem dieselben vorerst 100% bleiben, mit einer Stromstärke von 2,5 Am. aber schon auf 49% heruntergehen.

Da ich bei all den in dieser Hinsicht ausgeführten Versuchen die Messungen bei einem und denselben Elektrolyten vornahm, wollte ich noch erfahren, wie die Stromausbeuten bei Verwendung eines frisch bereiteten Elektrolyten ausfallen; es kam vor allem darauf an, festzustellen, ob bei Einschaltung einer grösseren Stromstärke die Elektrolyse zunächst mit 100%-Ausnützung des Stromes beginnt oder ob dabei sofort die bei den anderen Versuchen erhaltenen schlechten Resultate zu beobachten sind. Nachdem konstatiert wurde, dass das Elektrodenmaterial keinen besonders grossen Einfluss ausübt, so wurde der Einfachheit halber die obige Bleianode beibehalten. Aus den nachfolgenden 2 Tabellen sind die Resultate zu ersehen:

I. Versuch.

Elektrolyt: $VdO \cdot SO_4$ $^2/_5$ grammatome Vd. und 2 f. äquiv. H_2SO_4. t = 50°.

Zeit in Minuten	D_{100}	J	Anoden- potential	Eigen- potential	Ausbeute %
	vor Stromschluss		+ 0,95	+ 0,95	—
30	3	1,5	1,79	0,99	88,4
60	3	1,5	1,91	1,07	41,8

II. Versuch.

Der Elektrolyt wurde durch neue Vanadylsulfatlösung von oben erwähnter Zusammensetzung ersetzt; die Temperatur blieb die gleiche.

Zeit in Minuten	D_{100}	J	Anoden-	Eigen- potential	Ausbeute %
	vor Stromschluss		+0,95	+0,95	—
30	4	2,0	1,89	1,05	83,8
60	4	2,0	2,01	1,09	—
90	4	2,0	2,11	1,13	21,4

Die Versuche wurden natürlich nicht vollständig zu Ende geführt, da es nur von Interesse war zu ersehen, dass bei Anwendung grösserer Stromdichten die Stromausbeuten von Anfang an nicht über 90% gehen. Es zeigt sich bei diesen Versuchen gleichzeitig, dass die Anodenpotentiale sehr hoch werden, wie dies leicht erklärlich ist, da der Sauerstoff unter diesen Bedingungen immer schwieriger von dem Vanadin aufgenommen wird. Vergleicht man die Ausbeuten der beiden Tabellen mit denen, bei welchen der Elektrolyt während der Messungen nicht verändert wurde, so ergibt sich, dass ein grosser Unterschied nicht vorhanden ist; während im zweiten Falle mit 3 Am. Stromdichte 88% des durchgesandten Stromes zur Oxydation des Vanadins verwendet werden, sind es im ersten Falle, bei dem die Elektrolyse allerdings schon längere Zeit gedauert hat, etwa 75,6%, wobei berücksichtigt werden muss, dass durch die vorhergehende etwa $^1/_2$ stündige Elektrolyse die Zusammensetzung des Elektrolyten schon wesentlich verändert war.

Der Vollständigkeit halber wurde noch eine Elektrolyse des Vanadylsulfates an einer Bleianode mit 1 Am. Stromdichte — 0,5 Am. Stromstärke ausgeführt, um auch hier die Verhältnisse näher zu studieren. Der Elektrolyt enthielt $^2/_5$ grammatome Vd. und 2 f. äquiv. H_2SO_4; die Temperatur betrug 50°. Dabei ergaben sich folgende Werte:

Zeit in Minuten	Anoden- potential	Eigen- potential	Ausbeute %	Bemerkungen
vor Stromschluss	+ 0,95	+ 0,95	—	blau
30	1,48	0,95	100	„
60	1,68	0,99	100	„
90	1,89	1,05	85,8	grün; Gasentwicklg.
120	1,91	1,07	65,5	„ „
150	1,96	1,09	—	„ „
180	2,02	1,11	23,0	gelb „

Es wäre zu vermuten gewesen, dass bei Anwendung einer Bleianode das bei der Elektrolyse entstehende Bleisuperoxyd eventl. im Stande sei, sozusagen den Vermittler zwischen dem Vanadin und dem freiwerdenden Sauerstoff zu spielen und auf diese Weise bessere Stromausbeuten zu bewirken; aber schon nach den vorhergehenden Versuchen scheint sich diese Vermutung nicht zu bestätigen. Wie das gleich nach Stromschluss eintretende plötzliche Ansteigen des Anodenpotentiales auf 1,48 Volt vermuten liess und auch durch die Beobachtung der Elektrode konstatiert wurde, findet tatsächlich an der Oberfläche der Elektrode Bleisuperoxydbildung statt. Denn nach dem Herausnehmen der Elektrode nach kurzer Elektrolyse fand es sich, dass auf derselben ein brauner Ueberzug von PbO_2 vorhanden war. Derselbe wurde durch Auskochen der Bleianode in Natronlauge und nachfolgender Reinigung mit einer Messingdrahtbürste entfernt und nun die Elektrode wieder eingehängt. Nach Einschaltung des Stromes stieg das Anodenpotential auf 1,68 Volt an, also wieder zu einem Werte, der die Bildung von Bleisuperoxyd erwarten liess. In Gegensatz zu den Versuchen mit Platinelektroden sind die Stromausbeuten trotz dieser hohen anodischen Potentiale 100%, woraus folgt, dass in der Tat das Bleisuperoxyd die oben aufgeführte Rolle spielt. Der elektrochemische Vorgang besteht also in der Oxydation von Pb zu PbO_2, welches dann seinen Sauerstoff wieder an das Vanadin abgibt, wobei es Reduktion erfährt. Die Oxydation des Vanadylsulfates geht

scheinbar nur solange quantitativ vor sich, als die Lösung ein verhältnismässig niederes Potential aufweist. Sobald dieses den Wert 1,05 Volt erreicht, tritt auch an der Bleielektrode Sauerstoff in molekularem Zustande auf. Es ist wahrscheinlich, dass auch die Abscheidung eines als Diaphragma wirkenden Ueberzuges von Vanadinsäure dafür verantwortlich zu machen ist.

Aus diesem Verhalten darf man wohl den Schluss ziehen, dass das Potential von etwa 1,05 Volt für die Oxydation des Vanadins von grosser Bedeutung ist, insoferne bei Potentialen, die höher liegen, die Oxydation niemals quantitativ erfolgt, sondern mit Sauerstoffentwicklung verbunden ist. Damit wird aber die Aussicht, das Vanadin als elektrolytischen Sauerstoffüberträger verwenden zu können, sehr gering.

Variation der Schwefelsäurekonzentration.

Bei allen bisherigen Versuchen wurde die Konzentration der Schwefelsäure nicht geändert. Es ist nun wahrscheinlich, dass auch die Konzentration der Säure einen bedeutenden Einfluss auf die Oxydation ausübt. Möglicherweise könnte sogar durch einen höheren Gehalt an Schwefelsäure die Abscheidung des Vanadinpentoxydes als Diaphragma auf der Elektrode hinausgeschoben werden, so dass die quantitative Stromausnützung längere Zeit und auch bei höherem Eigenpotential der zu oxydierenden Lösung stattfindet. Um nun den Einfluss der Konzentration der Schwefelsäure kennen zu lernen, führte ich einige elektrolytische Oxydationen von Vanadylsulfatlösungen aus, bei denen der Gehalt an Schwefelsäure sehr stark geändert wurde. Der erste Versuch wurde mit einem wenig schwefelsauren Elektrolyten ausgeführt, dessen Volumen 300 ccm betrug und $^2/_5$ grammatome Vd. und 1,3 gr äquiv. freie Schwefelsäure enthielt. Als Elektrode wurde das bei früheren Versuchen blanke Platinblech von ca. 50 cm^2 Oberfläche benützt; die Stromstärke betrug 0,5 Am. Es sei darauf aufmerksam gemacht, dass die Ablesungen in Zeitintervallen von 5 Minuten stattgefunden haben, um dadurch einen genauen Einblick in den Verlauf der Oxydation zu bekommen.

Zeit in Minuten	Anoden-potential	Eigen-potential	Temp.°	Ausbeute %	Bemerkungen
vor Stromschluss	+ 0,85	+ 0,85	20°	—	blau
0	+ 1,20	+ 0,95	„	100	„
		0,95	30°	100	„
		0,96	„	100	„
	1,31	0,96	„	100	„
30′		0,96	35°	100	„
		0,96	„	100	„
	1,35	0,98	40°	100	„
		0,98	„	100	grün; unterbrochen bis z. nächsten Tag
	+ 1,37	+ 0,98	40°	100	grün
		0,98	„	100	„
		0,98	50°	100	Ausscheidung von V_2O_5 im Elektrolyten
		0,98	„	80,8	Gasentwicklung
	1,51	1,00	„	—	grün
		1,00	„	—	„
		1,02	„	—	„
	1,55	1,02	45°	70,4	gelbgrün
		1,04	„	—	„
		1,04	„	—	„
		1,04	„	—	„
		1,04	„	—	„
		1,06	50°	—	„
		1,06	„	—	„
	1,97	1,06	„	17,2	„
		1,06	„	—	gelb
		1,08	„	—	„

Die Eigenpotentiale steigen, wie aus den gemessenen Werten hervorgeht, ganz regelmässig an, wie das auch aus theoretischen Gründen zu erwarten war. Denn während die Potentiale, die an der Arbeitselektrode gemessen werden, abhängig sind von den Vorgängen, die sich während der Elektrolyse dort abspielen, ist dies bei den Potentialen, die in der Flüssigkeit bestimmt wurden, nicht der Fall. Bei den ersteren haben wir es eben mit Grössen zu tun, die beeinflusst werden durch die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen dem vier- und fünfwertigen Vanadin und durch den Umfang der Sauerstoffentwicklung sowie die Zeitdauer der Elektrolyse; letztere

dagegen werden allein bedingt von den Konzentrationsverhältnissen der in der Lösung vorhandenen verschiedenwertigen Vanadinionen und steigen daher mit Zunahme der Vanadinsäure ganz langsam an. Eine neue Erscheinung wurde bei diesem Versuche beobachtet, nämlich die Ausscheidung von Vanadinpentoxyd im Elektrolyten, welche etwa nach $^1/_2$stündiger Elektrolyse auftrat. Als die erste Trübung des Elektrolyten zu beobachten war, liess sich noch eine 100%ige Stromausbeute feststellen, aber schon nach der nächsten Messung fanden sich nurmehr 88%. Es musste also mittlerweile die Diaphragmenbildung eingetreten sein, indem nicht nur im Elektrolyten, sondern auch auf der Oberfläche der Elektrode Vanadinpentoxyd abgeschieden wurde, und gerade dieser Versuch beweist so recht, dass die Erklärung über die Abnahmen der Stromausbeute und Zunahme des Anodenpotentiales vollständig zutreffen dürfte. Solange das Diaphragma unzusammenhängend ist, kann immer noch genügende Diffusion der Ionen vom Elektrolyten zur Elektrode stattfinden, während im Falle des Auftretens eines die Oberfläche vollständig bedeckenden Diaphragmas die Diffusion sehr stark verringert, sodass besonders bei Steigerung der Stromstärke der elektrolytische Vorgang infolge Verarmung der betreffenden Ionen an der Elektrode zur Sauerstoffentwicklung führen muss. Bei allen früheren Versuchen setzte die Gasentwicklung bei dem Eigenpotential 1,05 Volt ein, während sie hier schon bei einem kleineren Wert nämlich 0,98 Volt stattfand. Damit ergibt sich aber eine weitere Stütze für die Annahme eines Diaphragmas, denn es ist erklärlich, dass die Ausscheidung der Vanadinsäure bei geringerer Schwefelsäurekonzentration, wie sie in diesem Versuche verwendet wurde, schon früher, also bei geringerer Vanadinkonzentration stattfindet, als in höher konzentrierter Schwefelsäure. Darauf weist übrigens auch die direkte Ausscheidung von Vanadinsäure im Elektrolyten hin.

Ein Versuch, bei dem der Schwefelsäuregehalt des Elektrolyten 2 f. äquiv. H_2SO_4 war, wurde bereits auf Seite 18 näher erörtert.

Es wurden 2 weitere Versuche angesetzt; bei dem einen war die Konzentration der Schwefelsäure vierfach, bei dem

anderen achtfach normal; der Vanadingehalt blieb unverändert. Die Messungen wurden in Zeitabständen von 5 Minuten ausgeführt. Die Stromstärke betrug wie im vorhergehenden Falle 0,5 Am., die Temperatur wurde auf 50° konstant gehalten. Die gemachten Beobachtungen besagen, dass der Prozess ganz analog dem ersten in dieser Hinsicht angestellten Versuche verlief, indem die Anodenpotentiale positiver werden. Hier begann die Sauerstoffentwicklung mit Erreichung des bekannten Eigenpotentiales 1,05 bezw. 1,06 Volt im zweiten Falle; eine Ausscheidung von Vanadinsäure im Elektrolyten hat in keinem der beiden Fälle stattgefunden. Bei Anwendung einer genügend grossen Menge von Schwefelsäure bleibt also die Vanadinsäure längere Zeit in Lösung und scheidet sich daher auch nicht auf der Elektrode ab. Mit Erreichung des Eigenpotentiales von 1,05 Volt ist aber der Sättigungspunkt auch trotz der erhöhten Schwefelsäurekonzentration erreicht und der diaphragmatische Ueberzug kommt dadurch zur Ausscheidung. Dass diese Erscheinung stets bei demselben Potential auftritt, hat also seinen Grund einfach darin, dass bei der diesem Potentiale entsprechenden Vanadinsäurekonzentration auch durch Erhöhung der Schwefelsäurekonzentration die Abscheidung nicht mehr verhindert werden kann.

Da die Versuche mit Elektrolyten von 2, 4 und 8fach äquiv. Schwefelsäure zu den gleichen Resultaten führten, namentlich in Bezug auf die Ausnützung des Stromes keinen Unterschied zeigten, wurde bei allen weiteren Versuchen die Konzentration des Elektrolyten an Schwefelsäure zweifach normal gehalten.

Einfluss von Katalysatoren.

Die folgenden Versuche beschäftigen sich mit dem Einfluss anorganischer Säuren und Metallsalze auf die elektrolytische Oxydation von Vanadin, um zu sehen, ob dieselben katalytisch wirksam sind. Zuerst wurde die Einwirkung

eines Salzsäurezusatzes

studiert. Es sind eine Reihe elektrochemischer Oxydationsprozesse bekannt, bei welchen die Chlorionen eine wesentliche Erhöhung der Stromausbeute bedingen; so wird beispielsweise

nach Elbs[1]) bei der elektrochemischen Gewinnung der überschwefelsauren Salze die Salzsäure in geringer Menge zugesetzt; 0,5% veranlassen ein Steigen der Ausbeute an Persulfat von 20 auf 67%. Es liegt daher der Gedanke nahe, dass die Chlorionen auch einen günstigen Einfluss auf das Vanadin zeigen könnten.

Es wurde eine Elektrolyse ausgeführt, bei der dem Elektrolyten von der bekannten Zusammensetzung 0,5 ccm einer sechsfach normalen Salzsäure zugefügt wurde. Die Stromstärke betrug 0,5 Amp., die Temperatur 50°; als Elektrode verwendete ich das blanke Platinblech. Nach den dabei erhaltenen Resultaten, von denen nur einige wenige in die nachfolgende Tabelle aufgenommen wurden, liess sich konstatieren, dass der Salzsäurezusatz irgend einen besonderen Einfluss nicht besitzt. Auch tritt die Sauerstoffentwicklung wie früher bei 1,95 Volt auf, was sehr natürlich ist, wenn für die Diaphragmenbildung immer eine gewisse Konzentration der Vanadinsäure bestimmend ist. Ein katalytischer Einfluss ist aber nicht festzustellen.

Zeit in Min.	Anoden-potential	Eigen-potential	Ausbeute %	Bemerkungen
vor Stromschluss	+0,95	+0,95	—	blau
60	1,40	0,98	100	„
120	1,47	1,01	100	grün
180	1,83	1,06	62,3	„

Eine wesentliche Aenderung der Erscheinungen wurde aber durch Erhöhung der Salzsäuremengen bewirkt. Als die Konzentration derselben bei einem zweiten Versuch auf ½fachnormal gebracht wurde, ergaben sich die folgenden Resultate:

Zeit in Min.	Anoden-potential	Eigen-potential	Ausbeute %	Bemerkungen
vor Stromschluss	+0,93	+0,93	—	blau
30	1,33	0,95	100	
60	1,37	1,06	100	dunkelblau
120	1,39	1,13	100	„
150	1,42	1,27	100	mosgrün
unterbrochen bis zum nächsten Tage				

[1]) Zeitschrift für angewandte Chemie, Jahrgang 1907, S. 976

Zeit in Min.	Anoden-	Eigen- potential	Ausbeute %	Bemerkungen
30	+ 1,45	+ 1,20	100	grün
60	1,52	1,25	70,4	„
90	1,58	1,35	—	„
120	1,69	1,40	41,5	gelb

Bei Betrachtung der Tabelle fällt vor allen Dingen auf, dass die Anodenpotentiale sehr viel langsamer ansteigen wie sonst und die zur Sauerstoffentwicklung nötige Höhe erst später erreichen. Daraus folgt aber, dass die Stromausbeute viel länger quantitativ bleibt und das dementsprechende Eigenpotential einen viel grösseren Wert annimmt. Selbst bei einem Potential von 1,2 Volt wurde noch eine 100%ige Stromausbeute beobachtet. Erst bei 1,25 Volt tritt die Gasentwicklung auf, einem Werte, der schon nahe der Zersetzungsspannung der Salzsäure, die bei 1,35 Volt gefunden wurde, liegt; gegen Schluss der Elektrolyse machte sich ein starker Geruch nach Chlor bemerkbar, der von der Zersetzung der Salzsäure herrührte. Nach dem Eintritt der Gasentwicklung findet ein rascher Abfall der Ausbeuten statt, was sehr erklärlich ist, da die Konzentration an vierwertigem Vanadin schon ausserordentlich vermindert ist. Allerdings ist die Stromausbeutemessung in dieser Periode nicht mehr ganz exakt, da das Gas Chlor enthält, wodurch einerseits die Beziehungen der entwickelten Gasvolumina verändert sind und andererseits, da als Absperrflüssigkeit der Eudiometerröhren Wasser verwendet wurde, infolge Absorption von Chlor eine scheinbar geringere Gasentwicklung an der Anode auftreten musste.

Die günstige Wirkung der Salzsäure in diesem Versuche ist wohl so zu erklären, dass infolge der höheren Konzentration derselben die Abscheidung von Vanadinsäure auf der Anode viel länger verhindert wird, als in rein schwefelsaurer Lösung.

In gleicher Weise studierte ich die

Ueberchlorsäure.

Die Ueberchlorsäure, die sich bei der Elektrolyse als unveränderlich erweist, wäre gerade wegen ihrer Beständigkeit

sehr geeignet, falls sie einen günstigen Einfluss auf die Stromausbeuten haben würde. Ich verwendete für den ersten Versuch einen Elektrolyten, der analog dem bei der Variation des Schwefelsäuregehaltes zusammengesetzt war; er enthielt $^2/_5$ grammatome Vd. und nur 1,3 gr äquiv. freie Schwefelsäure. Ausserdem wurde dem Elektrolyten noch soviel von einer ca. 20 %igen Ueberchlorsäure zugefügt, dass derselbe in Bezug auf diese Säure zweifach normal war. Für diese Versuche wurde das Platinblech als Anode beibehalten. Die Stromstärke war 0,5 Am. die Temperatur 50°.

Zeit in Min.	Anoden-potential	Eigen-potential	Ausbeute %	Bemerkungen
vor Stromschluss	+ 0,85	+ 0,85	—	blau
30	1,11	0,85	100	„
60	1,35	0,89	100	dunkelblau
120	1,55	0,93	100	Ausscheidung von V_2O_5 im Elektrolyten
180	1,57	0,95	100	
240	1,73	0,99	79,1	grün; unterbrochen
30	+ 1,99	0,99	—	grün
60	2,02	1,04	66,0	„
120	2,14	1,06	19,3	gelb

Die Tabelle lässt sofort erkennen, dass hier dieselben Erscheinungen vorliegen wie bei dem auf Seite 25 beschriebenen Versuch, bei dem keine Ueberchlorsäure anwesend war. Infolge der geringen Konzentration der Schwefelsäure beginnt nach zweistündiger Elektrolyse die Ausscheidung von Vanadinpentoxyd, was eine frühe Sauerstoffentwicklung veranlasst aus denselben Gründen, die dort bereits angeführt wurden. Die Stromausbeuten sind im Vergleich mit der dortigen Tabelle ebenfalls die gleichen, sodass die Anwesenheit der Ueberchlorsäure überhaupt keinen Einfluss äusserte.

Um zu erfahren, ob vielleicht die Temperatur eine Rolle bei dem Vorgang gespielt hat, wurde der obige Versuch genau in der gleichen Weise nochmals ausgeführt, mit dem einzigen Unterschiede, dass bei Zimmertemperatur (18°) gearbeitet wurde. Eine Aenderung liess sich in diesem Falle ebensowenig beobachten.

Bei einem dritten Versuch erhöhte ich einerseits die Konzentration des Elektrolyten an Ueberchlorsäure, andererseits wurde die des Vanadins verringert. Ich verwendete einen Elektrolyten, der nur $^1/_5$ grammatom Vd. bezogen auf einen Liter enthielt, um auf diese Weise vielleicht die Ausscheidung von Vanadinsäure zu vermeiden, zweifach äquiv. Schwefelsäure und 80% Ueberchlorsäure, sodass die Lösung vierfach normal für Ueberchlorsäure war. Die Temperatur wurde auf 50° gehalten, die Stromstärke betrug 0,5 Am. Es ergaben sich folgende Werte:

Zeit in Min.	Anoden-	Eigen- potential	Ausbeute %	Bemerkungen
vor Stromschluss	+ 0,95	+ 0,95	—	blau
60	1,37	0,99	100	grün
120	1,87	1,05	67,9	„
180	1,99	1,09	33,4	„
240	2,07	1,11	—	gelb

Im Vergleich mit dem Versuch, bei dem ein Elektrolyt von der Zusammensetzung $^2/_5$ grammatome Vd. und 2 f. H_2SO_4 benützt wurde, ergibt sich aus obiger Tabelle, dass auch in dieser Konzentration die Ueberchlorsäure auf das Vanadin bei der Elektrolyse keine Einwirkung hatte; denn der Prozess verlief genau in derselben Weise. Nach Stromschluss steigen die anodischen wie Eigenpotentiale langsam an, bei 1,05 Volt schnellt das Anodenpotential um 0,5 Volt in die Höhe, die Stromausbeuten gehen auf 67,9% herab und werden mit Fortdauer der Elektrolyse im gleichen Masse schlechter wie dort. Aus diesen Versuchen ergibt sich also, dass ein katalytischer Einfluss der Ueberchlorsäure nicht besteht, im Gegenteil die Resultate noch ungünstiger wurden.

Zum Schlusse wurde noch ein Versuch ausgeführt, bei welchem der Vanadinlösung noch **Manganosulfat $MnSO_4 \cdot 7H_2O$** zugesetzt wurde. Da die Mangansalze selbst anodisch oxydiert werden können, wobei höhere Manganverbindungen besonders Mangansuperoxyd entstehen, so war es nicht ganz ausgeschlossen, dass diese Reaktionen von günstigem Einfluss auf die Oxydation des Vanadins zu Vanadinsäure sein könnten.

Dem Elektrolyten, der von jetzt ab wieder $^2/_5$ grammatome Vd. und 2 f. äquiv. H_2SO_4 enthielt, wurde $^1/_{10}$ grammatom $Mn^{\cdot\cdot}$ in Form von wasserhaltigem Manganosulfat zugesetzt, also 7,1 gr des Salzes bei einem Volumen von 250 ccm Stromstärke und Temperatur blieben dieselben, ebenso die Elektrode. Ich konnte folgendes beobachten:

Zeit in Min.	Anoden-potential	Eigen-potential	Ausbeute %	Bemerkungen
vor Stromschluss	+ 0,96	+ 0,96	—	blau
30	1,98	0,96	100	braun. Ueberzug auf der Anode von MnO_2
90	1,54	0,99	100	braun. Ueberzug auf der Anode von MnO_2
150	1,56	1,01	100	tief blau
210	1,98	1,06	69,0	„
270	2,04	1,08	—	grün; unterbrochen bis z. nächsten Tag
vor Stromschluss	+ 1 03	+ 1,03	—	grün
30	1,91	1,08	40,5	„
60	2,11	1,19	—	gelb

Bei den an der Arbeitselektrode gemessenen Werten fällt es auf, dass dieselben nach Stromschluss sofort einen sehr positiven Charakter annehmen. Es erklärt sich dies dadurch, dass sich auf der Anode ein brauner Ueberzug von Mangansuperoxyd gebildet hat, der durch die Oxydation des Manganosulfates entstanden ist. Dieser Ueberzug hat allerdings vorläufig keinen Einfluss auf den Beginn der Gasentwicklung, da der Braunstein selbst ein Leiter I. Klasse ist. Das Anodenpotential ging bald wieder zurück und blieb bei Werten, bei denen Sauerstoffentwicklung noch nicht eintritt. Erst mit dem Erreichen des Eigenpotentiales 1,05 Volt traten wieder die stets beobachteten Erscheinungen ein und das Anodenpotential geht sprungweise von 1,56 auf 1,98 Volt in die Höhe.

Elektrolytische Oxydationsversuche mit Vanadin als Sauerstoffüberträger.

Schon vor der Ausführung der im Vorhergehenden beschriebenen systematischen Versuche über die Oxydation von vierwertigem Vanadin zu Vanadinsäure habe ich eine Anzahl von Untersuchungen ausgeführt, welche die Oxydation organischer Substanzen auf elektrochemischem Wege bei Gegenwart von Vanadin betrafen. Die dabei beobachteten, oft unerklärlichen Erscheinungen waren eigentlich die Veranlassung gewesen, die obigen Versuche anzustellen, um einen Einblick in die hier obwaltenden Verhältnisse zu gewinnen. Ich habe schon bei der Besprechung der systematischen Versuche angedeutet, dass das Vanadin wegen seines besonderen Verhaltens wenig geeignet ist, als Sauerstoffüberträger zu dienen; dies liess sich auch bei den Oxydationsversuchen stets konstatieren. Wenn nun diese Versuche den gewünschten Zweck nicht vollständig erreichen liessen, so wurden dabei doch eine Reihe interessanter und wichtiger Feststellungen gemacht, sodass ich sie einem genaueren Studium unterziehen konnte.

Vor allem wollte ich versuchen, ungesättigte Gase, wie Acetylen, Aethylen unter Vermittlung des Vanadins elektrolytisch zu oxydieren. Daher hatte ich mich auch bemüht, einen schwefelsäurefreien Elektrolyten zu finden, in dem die Ueberführung des Vanadins in Vanadinsäure sich durchführen lässt. Wie eingangs dieser Arbeit schon erörtert wurde, sind alle diese Versuche gescheitert. Ich habe dann, um wenigstens einige Erscheinungen kennen zu lernen, die Oxydation dieser Gase in schwefelsaurer Lösung studiert, obgleich ich mir sagen

musste, dass die Gegenwart der Schwefelsäure Nebenreaktionen hervorruft, durch welche möglicherweise ganz andere Prozesse herbeigeführt werden. Zuerst seien die mit

Acetylen

angestellten Versuche nur ganz kurz beschrieben, da sie nicht im gewünschten Sinne verliefen. Das Acetylen wurde in bekannter Weise aus käuflichem Calciumcarbid hergestellt. Zur Reinigung von Phosphor- und Schwefelwasserstoff wurde das Gas durch 3 vorgeschaltete Waschflaschen geleitet, deren erste mit verdünnter Natronlauge, die zweite mit salzsäurehaltigem Mercurichlorid zur Entfernung des Phosphorwasserstoffs, die die dritte endlich mit salpetersäurehaltigem Cuprinitrat zur Bindung des Schwefelwasserstoffs gefüllt war.

Um zu prüfen, ob zwischen dem Vanadin und dem Gase überhaupt eine Reaktion stattfindet, leitete ich bei einem kleinen Vorversuch in eine oxydierte Vanadylsulfatlösung, die 2,6 grammatome Vd. und 1,3 gr äquiv. freie Schwefelsäure enthielt, einige Zeit Acetylen ein und konnte nachstehende Beobachtungen machen.

Zeit in Min.	Farbe der Lösung	Bemerkungen
0	gelb	in der Kälte C_2H_2 eingeleitet
60	„	
90	grün	auf 70° Cels. erwärmt
120	„	starke Ausscheidung von V_2O_5

Der Versuch, der in einem kleinen Becherglase ausgeführt wurde, hat also gezeigt, dass in der Kälte die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen dem Vanadin und dem Acetylen so gering ist, dass innerhalb einer Stunde eine sichtbare Einwirkung nicht stattfindet; denn die Lösung behält ihre gelbe Farbe bei. Wurde aber auf 70° erwärmt, so fand Oxydation statt, denn schon nach $^1/_2$ Stunde war ein Teil des fünfwertigen Vanadins reduziert, wie die Grünfärbung der Lösung anzeigte. Bei dieser hohen Temperatur wurde aber Vanadinsäure abgeschieden, wodurch eine weitere Oxydation nicht mehr möglich war.

Bei einem zweiten Vorversuch änderte ich die Konzentration in der Weise, dass ich der oxydierten Vanadylsulfatlösung ein Drittel des Gesamtvolumens an konzentrierter Schwefelsäure zufügte; es sollte dadurch die Vanadinsäure am Ausfallen verhindert werden.

Zeit in Min.	Farbe der Lösung	Bemerkungen
0	gelb	bei 70° C_2H_2 eingeleitet
45	grün	keine Ausscheidung in der Lösung

Es ist also bei Anwesenheit einer genügenden Menge Schwefelsäure die Möglichkeit gegeben, das Vanadin in Lösung zu behalten, sodass es sich an der Reaktion beteiligen muss. Die bei diesen Versuchen gemachten Erfahrungen benützte ich, um eine Oxydation des Acetylens mittels Vanadin auszuführen, wobei durch Bestimmung der Potentiale der Reaktionsvorgang näher erforscht werden sollte.

Der Versuch wurde in dem früher beschriebenen Apparate vorgenommen. Der Elektrolyt bestand aus 300 ccm einer oxydierten Vanadylsulfatlösung vom Potentiale 1,21 Volt, $^2/_5$ grammatome Vd. und 2 f. äquiv. Schwefelsäure enthaltend. Unter starkem Rühren wurde 4 Stunden lang durch die an die Anode hinreichende Glasröhre ein mässiger Strom von Acetylen bei 40—50° eingeleitet. Ich machte dabei die folgenden Messungen und Beobachtungen:

Zeit in Min.	Potential am Pt-drahtnetz	Potential am Hilfselektrode	Bemerkungen
ohne C_2H_2	+ 1,21	+ 1,21	gelb
nach 30	1,19	1,19	C_2H_2 eingeleitet
60	1,17	1,17	grüngelb
90	1,16	1,16	„
120	1,15	1,15	gelbgrün
150	1,13	1,13	grün
210	1,13	1,13	„
240	1,13	1,13	„

Die Tabelle lässt erkennen, dass die Einwirkung des Acetylens auf das Vanadin eine äusserst langsame sein muss; denn die Potentiale gehen während einer halben Stunde, wie die Messung ergeben hat, nur um sehr geringe Beträge zurück. Nachdem das Potential den Wert 1.13 Volt erreichte, änderte sich dasselbe trotz weiteren Einleitens von Acetylen nicht mehr; ich durfte daher annehmen, dass die Reaktion ihr Ende erreicht habe.

Der Versuch wurde daher unterbrochen und die Reaktionsprodukte untersucht. Schon durch den Geruch war festzustellen, dass in der Lösung Acetaldehyd vorhanden war. Man hätte also denken können, dass das Acetylen zu Aldehyd oxydiert worden wäre. Es ist aber bekannt, dass Acetylen bei Gegenwart von Schwefelsäure Wasser anlagert und nach der Reaktionsgleichung

$$C_2H_2 + H_2O = CH_3COH$$

in Aldehyd übergeht; es ist daher viel wahrscheinlicher, dass allein dieser Vorgang zur Bildung des Acetaldehydes geführt hat. Dann müsste aber dieser zuvor gebildete Aldehyd durch die Vanadinsäure weiter oxydiert worden sein, nachdem ja eine Aenderung des Potentiales und der Färbung der Vanadinlösung konstatiert wurde. Ich untersuchte daher die Lösung auf Essigsäure. Zu diesem Zweck wurde die Flüssigkeit zur Hälfte abdestilliert, das Destillat in der Wärme mit feinst gepulvertem Calciumcarbonat digeriert, der unverändert gebliebene Adelhyd abermals destilliert und nun aus dem Rückstande die Essigsäure durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure freigemacht. Im Destillate liess sich aber keine Spur von einer Säure mittels Lakmuspapier nachweisen, Essigsäure ist also in nennenswerten Mengen bei diesem Prozess nicht gebildet worden, bezw. die Einwirkung der Vanadinsäure ist eine ganz minimale. Es war also zwecklos, weitere Versuche in dieser Richtung mit Acetylen oder Aethylen anzustellen, da infolge der Gegenwart von Schwefelsäure Nebenreaktionen stattfinden, welche die Verhältnisse sehr unübersichtlich machen.

Dieser Versuch führte mich aber dazu, Aldehyde und da diese wieder durch Oxydation von Alkoholen entstehen,

vor allem einige derselben der elektrolytischen Oxydation bei Gegenwart von Vanadin zu unterwerfen. Am nächstliegenden war es, die Versuche mit dem ersten Glied der Alkoholreihe, dem

Methylalkohol — CH_3OH —

zu beginnen.

Die elektrolytische Oxydation von Methylalkohol ist schon von verschiedenen Forschern ausgeführt worden. So fand Schlötter[1]), dass die elektrolytische Oxydation dieses Alkohols sowohl Aldehyd wie Ameisensäure und wahrscheinlich höher molekulare Körper liefert, wenn man mit grösseren Stromstärken (4 Am.) arbeitet. Vorher hatte sich Dony-Hénault[2]) damit beschäftigt, die Oxydation von Alkoholen auszuführen und berichtet in seiner Arbeit, dass durch Innehaltung eines bestimmten niedrigen Anodenpotentiales Methyl- wie Aethylalkohol quantitativ in den betreffenden Aldehyd übergehen; Säurebildung soll dabei nicht stattfinden. Die von Dony-Hénault ausgeführten Versuche sind aber technisch so viel wie wertlos, da sie mit nur ganz geringen Stromdichten durchgeführt werden können. Ich versuchte daher, durch Anwendung des Vanadins, als Sauerstoffüberträger dies zu umgehen, da es vielleicht gelingt, bei Gegenwart desselben mit grösseren Stromdichten Konstanz des Potentiales zu erreichen.

Bei den kommenden Versuchen kam es ganz besonders darauf an, die Potentiale der Lösung genau festzustellen. Da aber bei der bisher ausgeführten Messmethode mit der Hilfselektrode durch Stromlinien leicht eine Beeinflussung möglich war, so wurde eine andere Form der Messung gewählt und dazu die durch die nebenstehende Skizze erläuterte Aenderung des Apparates vorgenommen.

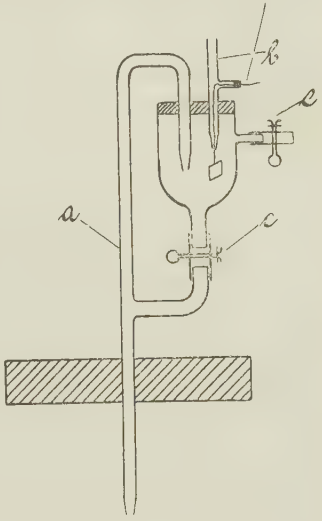
Zur Hilfselektrode.

An Stelle der bisher benützten Hilfselektrode wurde eine längere Röhre aus Glas a, die oben umgebogen war, in den Gummistopfen eingesetzt. Dieselbe hatte einen seitlichen Ansatz, der oben birnenförmig erweitert und durch einen Gummikork verschlossen war; in demselben befanden sich

[1]) Schlötter, Dissertation, München 1902.

[2]) Zeitschrift für Elektrochemie, 1900, Bd. VI, S. 533.

2 Oeffnungen, in deren eine die Röhre a mündete, in die andere dagegen ein T-Rohr b, das zur Aufnahme eines kleinen Platinbleches, an dem nun die Gleichgewichtspotentiale der Lösung, um sie vor der Einwirkung des Stromes zu schützen, gemessen wurden. Der vertikale Schenkel des T-Rohres stand mit der Normalelektrode in Verbindung; der seitliche Ansatz des Rohres a wurde bei b unterbrochen durch ein Stück Gummischlauch, an dem ein Quetschhahn befestigt war. Wurde letzterer geschlossen und bei dem seitlichen Schenkel e des erweiterten Rohres mittels einer Pipette gesaugt, so stieg die Flüssigkeit aus dem Elektrolytengefäss durch a empor, und war auf diese Weise ausserhalb des Strombereiches gebracht; nach Oeffnen des Quetschhahnes c und e konnte dieselbe wieder abgelassen werden.



Als Elektrolyt wurden 300 ccm Vanadylsulfatlösung mit $^2/_5$ grammatomen Vd. und 2 f. äquiv. Schwefelsäure verwendet, dem 5 gr Methylalkohol zugefügt wurden. Nach Beginn der Elektrolyse trachtete ich darnach, ein möglichst konstantes Eigenpotential zu erzielen. Die Elektrode bestand aus dem Platindrahtnetz, das schon bei früheren Versuchen benützt wurde. Die Stromdichte betrug anfangs 1 Am.; da aber sofort eine lebhafte Gasentwicklung eintrat, wurde dieselbe auf 0,5 Am. entsprechend 0,7 Am. Stromstärke erniedrigt. Die Temperatur war 18°.

Zeit in Min.	Anoden-	Eigen-potential	Ausbeute %	Bemerkungen
vor Stromschluss	+ 0,94	+ 0,94	—	blau
30	1,57	0,94	93,6	grünblau
60	1,66	1,03	—	„
150	1,70	1,04	83,0	grün
180	1,99	1,11	—	„
210	2,24	1,13	51,6	„
Unterbrechung des Versuches.				

Aus der Tabelle ist zu ersehen, dass trotz der Anwesenheit des Methylalkoholes die Anodenpotentiale in der gleichen Weise in die Höhe schnellen, wie dies bei den Versuchen ohne Alkoholzusatz zu beobachten war. Das Vanadin vermag also seinen Sauerstoff nur sehr schlecht auf den Alkohol zu übertragen, wie auch aus den Stromausbeuten hervorgeht, die schon bald nach dem ersten Auftreten der Gasentwicklung auf die Hälfte der theoretischen heruntergehen. Ebenso ist ein fortwährendes Ansteigen des Eigenpotentiales zu konstatieren, was eigentlich, solange der Alkohol oxydiert wird, nicht der Fall sein dürfte. Der Alkohol beteiligt sich demgemäss nur sehr wenig an der Oxydation. Es war wichtig, noch festzustellen, ob das entwickelte Gas nur aus Sauerstoff bestand, oder ob auch eine Verbrennung des Methylalkohols dabei stattfand. Ich leitete zu diesem Zweck das in der Eudiometerröhre aufgefangene Gas in eine graduierte Hempelbürette und prüfte es auf Kohlendioxyd, Sauerstoff und Kohlenmonoxyd. Dabei erhielt ich folgendes Resultat:

CO_2 : 5,4%
O_2 : 17,1%
CO : 13,5%

Wie schon aus den bei der Elektrolyse gemachten Erfahrungen geschlossen werden konnte, verlief darnach die Reaktion der Hauptsache nach in der Weise, dass der Alkohol zu Kohlendioxyd und Kohlenmonoxyd verbrannt wird. Dies hat seinen Grund einfach darin, dass infolge der Entwicklung von gasförmigen Sauerstoff das Anodenpotential so stark erhöht wird, sodass derselbe befähigt ist, das Molekül weitgehendst zu zerstören.

Es war nun interessant, etwas über die Geschwindigkeit zu erfahren, mit welcher überhaupt die Vanadinsäure auf den Methylalkohol oxydierend einwirken kann. Den Versuch stellte ich in der Weise an, dass ich vorher eine elektrolytisch-oxydierte Vanadylsulfatlösung von der gleichen Zusammensetzung wie im vorhergehenden Versuche mit 20 gr Methylalkohol versetzte und bestimmte, in welcher Weise sich das Potential der Lösung änderte, ohne dass aber Strom eingeschaltet war. Der Versuch wurde sowohl bei Zimmertemperatur wie bei 50°

ausgeführt und während demselben die Lösung energisch durchgerührt. Auch wurden die Elektroden eingetaucht, um die gleichen Bedingungen wie bei Stromdurchgang herzustellen.

Zeit in Min.	Potential am Pt-drahtnetz	Hilfselektrode	Bemerkungen
0	+ 1,20	+ 1,20	gelb
15	1,19	1,19	„
30	1,19	1,19	„
60	1,19	1,19	„

Das Potential wurde nach Zufügen der 20 gr Alkohol um ein hundertstel Volt erniedrigt, blieb jedoch bei gewöhnlicher Temperatur innerhalb einer Stunde bei diesem Werte stehen. Der Farbe nach zu schliessen hat eine sichtbare Einwirkung des Alkohols auf die Vanadinsäure nicht stattgefunden. Darauf wurde die Temperatur auf 50° erhöht und der folgende Potentialabfall gemessen:

Zeit in Min.	Potential am Pt-Drahtnetz	Hilfselektrode	Bemerkungen
90	+ 1,15	+ 1,15	grünlich
120	1,12	1,12	„
135	1,09	1,09	grün
150	1,07	1,07	„
175	1,06	1,06	„
190	1,05	1,05	„
240	1,05	1,05	„

Nachdem das Potential bei 1,05 Volt eine Stunde konstant blieb, wurde der Versuch unterbrochen, da er nun als beendet angesehen werden konnte. Es zeigt diese Tabelle, dass mit Erhöhung der Temperatur in der Tat eine etwas bessere Einwirkung stattfindet; denn bald nahm die Lösung eine grüne Farbe an, gleichzeitig war Aldelydgeruch wahrnehmbar. Aber es dauerte trotzdem immer noch $1\frac{1}{2}$ Stunden, bis das Potential konstant wurde, sodass also auch unter diesen Umständen die Oxydation des Alkohols durch das Vanadin nur langsam vor sich ging. Die oben erhaltene Lösung, welche noch eine grosse Menge Alkohol enthielt, wurde nun durch Einschalten des Stromes der Elektrolyse unterworfen. Dieselbe wurde

mit sehr kleiner Stromstärke, 0,1 Am. begonnen, und diese solange langsam gesteigert, als das Eigenpotential 1,05 Volt konstant erhalten werden konnte. Sobald dasselbe zu steigen begann, ging ich mit der Stromstärke zurück, um zu sehen, ob es auf diese Weise gelingt, die Oxydation des Alkoholes bei einem konstanten Potential durchzuführen; die Temperatur war 50°. Die Ergebnisse sind in der nachstehenden Tabelle enthalten:

Zeit in Min.	J	Anoden- potential	Eigen- potential	Bemerkungen
vor	Stromschluss	+ 1,05	+ 1,05	grün
30	0,1	1,19	1,05	„
60	0,13	1,33	1,05	„
90	0,16	1,43	1,05	„
120	0,19	1,47	1,05	„
150	0,22	1,59	1,07	„
180	0,19	1,65	1,09	grüngelb
240	0,16	1,61	1,10	„
240	0,07	1,60	1,13	„

Zur genauen Ablesung der Stromstärke wurde ein in $^1/_{100}$ Am. geteiltes Ampèremeter in den Stromkreis eingeschaltet.

Es ergibt sich also das Resultat, dass sich bei Anwendung verhältnismässig geringer Stromstärken wenigstens am Anfange ein konstantes Potential in der Lösung erzielen lässt. Die Stromstärke konnte sogar auf 0,22 Am. gesteigert werden, ohne dass sich das Eigenpotential änderte. Erst nach $2^1/_2$ Stunden ging dieses in die Höhe und nahm, trotzdem mit der Stromstärke langsam heruntergegangen wurde, immer höhere Werte an. Von diesem Moment an tritt dann die Oxydation des Vanadylsulfates in den Vordergrund. Während der ersten Periode der Elektrolyse bleibt aber nicht etwa das Anodenpotential konstant, es steigt vielmehr kontinuierlich an und kommt schliesslich wieder zu Werten, bei denen die Sauerstoffentwicklung einsetzt, sodass damit auch die Verbrennung von Methylalkohol stattfindet.

Bei der Verarbeitung des Elektrolyten war zu berücksichtigen, dass sowohl Aldehyd als Säure entstanden sein konnten. Der Elektrolyt wurde bis auf ein Drittel des Volumens überdestilliert, die übergehenden Produkte in ein Gefäss mit

Wasser geleitet, das von aussen mit Eiswasser gekühlt war, um Verluste an Aldehyd zu vermeiden. Das Destillat wurde zur Bindung der Ameisensäure unter Aufsetzen eines Rückflusskühlers in der Wärme mit feinst gepulvertem Calciumcarbonat neutralisiert; das Ende der Reaktion stellte ich durch das Verhalten zu Lakmuspapier fest. Zur Trennung des gebildeten Aldehydes und des unveränderten Alkoholes wurde eine nochmalige Destillation vorgenommen; der übergehende Teil wurde unter den gleichen Vorsichtsmassregeln aufgefangen wie vorher erwähnt. Um die Ameisensäure aus dem Calciumsalz frei zu machen, versetzte ich dasselbe in einem Schott'schen Rundkolben von ca. 200 ccm Inhalt, der mit einem Stöpsel gut verschlossen war und einen Tropftrichter enthielt, mit konzentrierter Phosphorsäure und destillierte ab. Formaldehyd und Ameisensäure wurden hierauf quantitativ bestimmt.

Zur Bestimmung des Formaldehydes benützte ich die Methode von Legler, welche darauf beruht, dass der Formaldahyd mit Ammoniak Hexamethylentetramin bildet, eine Verbindung, die mit Phenolphtaleïn nicht mehr reagiert. Ich stellte mir $^1/_{10}$ n Ammoniakflüssigkeit her, die ich vermittels einer $^1/_{10}$ n Salzsäurelösung einstellte, fügte 200 ccm davon zu der Aldehydlösung, schüttelte längere Zeit um und liess in einer gut verschlossenen Flasche 24 Stunden lang stehen. Hierauf wurde der Ueberschuss an $^1/_{10}$ n NH_3 mit $^1/_{10}$ n HCl unter Anwendung von Phenolphtaleïn als Indikator zurücktitriert. Dazu waren 121 ccm $^1/_{10}$ n HCl nötig, demnach wurden 79 ccm $^1/_{10}$ n NH_3 entsprechend 0,1369 gr NH_3 verbraucht. Daraus berechnet sich ein Aldehydgehalt von 0,363 gr, während theoretisch mit den aufgewandten Ampèrestunden etwa 0,7 gr Aldehyd hätten entstehen müssen.

Die Bestimmung der Ameisensäure geschah durch Titrieren des durch Zersetzen des Calciumsalzes mit Phosphorsäure erhaltenen Destillates mit $^1/_{10}$ n NaOH unter Anwendung von Phenolphtaleïn als Indikator. Es ergab sich dabei ein Verbrauch von 41,7 ccm entsprechend 0,21 gr Ameisensäure. Damit erklärt sich auch das Manco an Formaldehyd; es hat also ein grosser Teil des Stromes dazu gedient, den zuerst gebildeten Aldehyd weiter zu oxydieren.

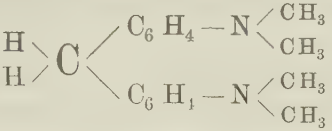
Der Versuch hat vor allem ergeben, dass es nicht gelingt, unter Verwendung von Vanadin, die Oxydation von Methylalkohol mit stärkeren Strömen quantitativ zu Formaldehyd durchzuführen. Die Vanadinsäure reagiert viel zu langsam mit dem Alkohol, weshalb die Potentiale der Anode, ebenso die der Lösung, andauernd steigen. Dies ist aber ausserordentlich ungünstig für die Oxydation, insoferne bei höheren Potentialen die Bildung von Ameisensäure stattfindet und sogar Sauerstoff in elementarem Zustande entweicht. Dadurch wird aber, abgesehen von der Verringerung der Stromausbeute, auch der Oxydationsvorgang zu einer reinen Verbrennung unter Bildung von CO_2 und CO umgewandelt. Unter den bei diesem Versuche eingehaltenen Bedingungen ist also eine praktische Oxydation von Methylalkohol zu Formaldehyd undurchführbar.

Ganz analoge Versuche wurden auch mit 96%igem Aethylalkohol ausgeführt; da bei der Elektrolyse dieselben Erscheinungen auftraten wie beim Methylalkohol in Bezug auf Potentiale und Gasentwicklung, nahm ich von einer quantitativen Bestimmung der Elektrolysenprodukte Abstand und beschränkte mich darauf, qualitativ nachzuweisen, dass Aldehyd und Säure gebildet wurden. Uebrigens sei an dieser Stelle erwähnt, dass später speziell noch Versuche mit anderem Elektrodenmaterial angestellt wurden, durch welche das eigentümliche Verhalten der Alkohole und ihrer Oxydationsprodukte zu Vanadinsäure sich erklären liess.

Es wäre natürlich sehr wichtig, über eine elektrolytische Oxydationsmethode zu verfügen, bei welcher man den Sauerstoff an der Anode quantitativ auf den organischen Körper übertragen könnte. Es hat sich aber immer gezeigt, dass bei all diesen Prozessen freier Sauerstoff entsteht, wodurch dieselben sehr beeinträchtigt werden; vor allem schon dadurch, dass falls gasförmiger Sauerstoff entsteht, derselbe die anodischen Potentiale so stark erhöht, dass derselbe verbrennend wirkt und unter Bildung weitgehender Oxydationsprodukte in der Hauptsache CO_2 und CO liefert. Eine solche Oxydation ist technisch ohne Wert. Der Versuch, mit Sauerstoffüberträgern zu arbeiten, hat ebenfalls keine besseren Resultate er-

zielen lassen, wie die Prozesse, die bei Gegenwart von Mangano-Cero-Salzen ausgeführt wurden, alle gezeigt haben. In allen diesen Fällen wird, wie auch hier, der Sauerstoff nie vollständig ausgenützt. Selbst in dem von Escherich und Moest[1]) studierten Fall der Oxydation von Tetramethylparadiamidodiphenylmethan in schwefelsaurer Lösung an Bleielektroden geht die Oxydation nicht ganz glatt vor sich, es musste vielmehr die doppelte Strommenge verwendet werden, sodass man eine etwa 50%ige Stromausbeute annehmen kann. Ich wollte daher versuchen, ob der Zusatz von Vanadin den Prozess in günstigem oder ungünstigem Sinne beeinflusst. Die Oxydation des

Tetramethylparadiamidodiphenylmethan



ergibt das Hydrolderivat, indem ein H-atom der Methangruppe zu Hydroxyl oxydiert wird. Um den organischen Körper möglichst in Berührung mit dem Vanadin zu bringen, setzte ich denselben dem Elektrolyten, der aus 300 ccm Vanadylsulfatlösung bestand, in Form seines schwefelsauren Salzes zu, welches aus 10 gr obigen Körpers, in 15 gr 3,5 f. n. Schwefelsäure gelöst, bereitet wurde. Der Versuch wurde bei 45—50° mit einer Stromstärke von 0,1 Am. ausgeführt. Die Elektrode war das Platindrahtnetz.

Zeit in Min.	Anoden-potential	Eigen-potential	Ausbeute %	Bemerkungen
vor Stromschluss	+ 0,83	+ 0,83	—	blau
30	1,07	0,83	100	„
60	1,81	0,83	89,8	„
120	1,88	0,79	—	grün
180	1,92	0,71	—	„
240	1,96	0,71	60,0	moosgrün
300	1,91	0,71	—	„
360	1,92	0,73	—	„
420	1,93	0,73	45,4	„
Unterbrechung bis zum nächsten Tage.				

Beim Betrachten obiger Zahlen fällt sofort auf, dass die Anodenpotentiale nach Einschaltung des Stromes gewaltig in die Höhe gehen und so nach einstündiger Elektrolyse Werte

[1]) Zeitschrift für Elektrochemie, 1902, Bd. 8, S. 849.

annehmen, bei denen die übliche Gasentwicklung stattfindet. Mit Zunahme der Zeit werden, wie auch früher, die Stromausbeuten immer schlechter. Was die Eigenpotentiale anbelangt, so sind dieselben im Gegensatz zu den an der Anode gemessenen kolossal niedrig, eine Erscheinung, die bisher nicht bemerkt wurde. Darnach könnte man sich der Hoffnung hingeben, dass die Oxydation des organischen Körpers sehr glatt verlaufen müsste; nach den später erhaltenen Resultaten ist jedoch gerade das Gegenteil der Fall gewesen. Aus den anodischen Potentialen, die durchschnittlich ein Volt höher liegen, als die Lösung, muss die Vermutung geschöpft werden, dass ein der Elektrolyse hindernder Umstand vorherrschend sein muss, indem die Platindrahtnetzelektrode nicht mehr blank geblieben ist, sondern sich mit einem Ueberzug bedeckt hat, der als Diaphragma wirkt und so die Oxydation des Vanadylsulfates zu Vanadinsäure ausserordentlich verzögert. Diese Vermutung bestätigte sich sofort, als dieselbe aus dem Elektrolyten entfernt wurde; ich spülte sie mit Wasser gut ab und bei näherer Betrachtung war auf derselben ein ganz feiner Ueberzug eines goldgelbschillerndern Körpers zu sehen, der jedenfalls von Vanadinsäure herrührt. Beim Behandeln der Elektrode mit verdünnter Salzsäure löste sich derselbe glatt auf. Nach Zugabe von Wasserstoffsuperoxyd entstand die für das Vanadin charakteristische Rotfärbung. Es ist somit ohne Zweifel, dass die an Anode stets beobachteten hohen Potentiale auf die Ausscheidung von Vanadin auf der Elektrode zurückzuführen sind. Nachdem diese noch mit Salzsäure gut ausgekocht, mit Wasser abgewaschen und in der Bunsenflamme ausgeglüht wurde, setzte ich sie wieder in den Elektrolyten ein und fügte demselben 20 gr konzentrierte Schwefelsäure zu, um eine abermalige Ausscheidung eventl. hintanzuhalten. Nach Einschaltung des Stromes wurde folgendes beobachtet:

Zeit in Min.	Anoden-	Eigen- potential	Ausbeute %	Bemerkungen
vor Stromschluss	+ 0,73	+ 0,73	—	—
30	0,98	0,74	100	dunkelgrün
60	1,04	0,79	100	„
90	1,92	0,79	80,0	„

Nach $1\frac{1}{2}$ stündiger Elektrolyse mit 0,1 Am. war, wie aus der Tabelle zu entnehmen ist, abermals ein Ueberzug entstanden, der das Anodenpotential um 0,84 Volt positiver machte und die Stromausbeute um 20% verringerte. Der Versuch wurde deshalb unterbrochen, die Elektrode, wie oben beschrieben, gründlich gereinigt und die Elektrolyse fortgesetzt:

Zeit in Min.	Anoden-	Eigen- potential	Ausbeute %	Bemerkungen
vor Stromschluss	+ 0,79	+ 0,79	—	grün
15	1,04	0,79	100	„
45	1,23	0,79	100	braungrün
90	1,83	0,80	79,6	„

Aus den Zahlen geht hervor, dass die Ausscheidung der Vanadinsäure nicht sofort nach Stromschluss geschieht, sondern dass immer eine gewisse Zeitdauer der Elektrolyse nötig ist, bevor sich die Elektrode mit einem Ueberzug bedeckt. Da derselbe, wie bereits vorher erwähnt, bei einem sehr niedrigen Eigenpotential auftritt, muss gefolgert werden, dass hier unbedingt der organische Körper den Anlass dazu gibt, dass Vanadinsäure früher auf der Elektrode abgeschieden wird als in den übrigen Fällen. Dort wurde das Auftreten eines diaphragmatischen Ueberzuges stets bei ungefähr 1,05 Volt beobachtet. Sobald das Diaphragma entsteht, wird natürlich die Aufnahme des Sauerstoffs nahezu unmöglich gemacht, weil das vierwertige Vanadin nur in ganz beschränktem Masse durch dasselbe zur Elektrode gelangt. Insofern ist es erklärlich, dass die Stromausbeuten rapid abnehmen und die Oxydation des organischen Körpers sehr verzögert wird. Die Elektrode wurde nochmal gereinigt, dem Elektrolyten neuerdings 20 gr konzentrierte Schwefelsäure zugesetzt und der Potentialsprung bereits nach $\frac{1}{2}$ Stunde konstatiert. Bei einem weiteren Versuche wurde derselbe schon nach $\frac{1}{4}$ Stunde gefunden, sodass daraus hervorgeht, dass die Schwefelsäure die Wirkung des organischen Körpers nicht verhindern kann, sondern in dem Verhältnis, als mit Zeit mehr Vanadinsäure gebildet wird, die Neigung zur Diaphragmenbildung immer

grösser wird. Der Versuch wurde ohne weitere Berücksichtigung dieser unangenehmen Erscheinung zu Ende geführt, wobei das Eigenpotential sich bei 0,71—0,75 Volt ziemlich konstant blieb, während das Anodenpotential Werte bis 2,1 Volt erreichte. Theoretisch wären zur Oxydation von 10 gr des Körpers, unter der Annahme, dass zunächst der sekundäre Alkohol entsteht und der Strom quantitativ ausgenützt wird, 2,1 Am.-Stunden nötig; praktisch wendete ich 2,5 Am.-Stunden an, da die Elektrolyse nur ganz kurze Zeit mit 100%iger Stromausbeute verlief.

Die Verarbeitung des bei der Elektrolyse gebildeten Hydroles geschah in der Weise, dass die dunkelgrün gefärbte Lösung, die sich gegen Ende des Versuches mit einem rotbraunen Schaum bedeckt hatte, zunächst mit verdünnter Natronlauge annähernd neutralisiert wurde. Hierauf wurde die Trennung des organischen Körpers von Vanadin in einem geräumigen Scheidetrichter mittels Aether ausgeführt. Diese Operation wird allerdings durch die Bildung einer Emulsion sehr erschwert. Um Verlusten vorzubeugen, wurde die wässerige Schicht von der Emulsion durch ein Tuchfilter auf einer Porzellannutsche abgesaugt und der Filterrückstand mehrmals mit Aether extrahiert. Aus dem auf diese Weise erhaltenen aetherischen Auszug wurde der Aether auf einem heissen Wasserbade abdestilliert, wobei ein Rückstand hinterblieb, der aus gelbbraun glitzernden Blättchen bestand. Die Ausbeute an Rohprodukt betrug ca. 5 gr.

Um eine grössere Menge an solchem zu erhalten, wurde ein zweiter Versuch unter denselben Bedingungen angesetzt, bei welchem dem Elektrolyten 12 gr des organischen Körpers in Schwefelsäure gelöst, zugefügt wurden. Die Stromstärke und Temperatur blieben die gleichen wie im vorhergehenden Falle. Die Versuchsdauer war 27,5 Stunden à 0,1 Am. unter der Berücksichtigung, dass man keine 100%ige Stromausbeute erwarten darf.

Es traten während des Prozesses die nämlichen Erscheinungen auf, indem nach einiger Zeit das Anodenpotential von 1,6 auf 1,9 bis 2,01 Volt anstieg, während die Eigenpotentiale zwischen 0,71 bis 0,79 Volt konstant blieben. Aus

den letzteren ist zu ersehen, dass man es im Vanadin mit einem wenig starken Oxydationsmittel zu tun hat, sodass man sich der Hoffnung hingeben könnte, dass gerade in solchen Fällen, wo ein leicht oxydierbarer Körper vorliegt, dasselbe ausserordentlich gut geeignet wäre, den Sauerstoff auf solche Verbindungen zu übertragen. Aber diese Erwartung bestätigt sich deshalb nicht, weil das Vanadin die üble Eigenschaft zeigt, selbst unter Anwendung kleiner Stromstärken ein Diaphragma von Vanadinsäure auf der Elektrode abzusondern, das speziell bei Anwesenheit eines organischen Körpers viel früher und bei einem bedeutend niedrigeren Eigenpotential auftritt.

Der Elektrolyt wurde in der gleichen Weise, wie auf Seite 48 beschrieben, verarbeitet. Die Gesamtausbeute an Rohmaterial betrug 12 gr, was sehr wenig erscheint, wenn man bedenkt, dass die angewandte Substanzmenge 22 gr betrug. Es muss betont werden, dass es bei diesem Versuche hauptsächlich darauf ankam, einen Ueberblick über das Verhalten des Vanadins bei solchen Uebertragungsreaktionen zu erhalten, sodass ich davon Abstand nahm, weitere Versuche anzustellen zur Verbesserung der Ausbeute an Elektrolysenprodukt. Die schlechte Ausbeute ist wohl darin begründet, dass durch die Sauerstoffentwicklung, wie die Versuche mit den Alkoholen schon gezeigt haben, eine weitgehende Spaltung des kompliziert zusammengesetzten Moleküles zu verharzten und schmierigen Produkten herbeigeführt wird, die sich mit Aether nicht mehr extrahieren liessen und somit verloren gingen.

Das erhaltene Rohprodukt wurde zweimal aus heissem Aethylalkohol umkristallisiert und dann in drei Fraktionen auskristallisieren lassen. Jede dieser Fraktionen wurde für sich nochmals aus heissem Alkohol umkristallisiert, wobei ich aus den ersten beiden weisse, glitzernde Blättchen erhielt, während die letzte eine schmierige, ölige Masse ergab, die sich nicht mehr in kristallisierte Form überführen liess.

Der gewonnene Körper, der in heissem Aethylalkohol, Benzol und Eisessig leicht löslich war, liess sich als das erwartete Tetramethyldiamidobenzhydrol identifizieren durch das Verhalten zu Eisessig, worin er mit tiefblauer Farbe löslich

war, eine spezifische Reaktion für das Hydrol.[1]) Dasselbe veränderte an der Luft sehr leicht seine Farbe, indem sowohl grün- wie blaugefärbte Verbindungen entstanden. Bei der Schmelzpunktbestimmung wurde derselbe bei 91 bis 91,5° C gefunden, während derselbe nach den Literaturangaben bei 95° liegen sollte. Es war mir jedoch trotz wiederholten Umkristallisierens nicht möglich, ein reineres Produkt zu erhalten; wahrscheinlich ist dem Körper noch eine Spur eines anderen Oxydationsproduktes beigemengt. Der Versuch hat deutlich bewiesen, dass die Oxydation nur zum Hydrol geführt hat, wenn auch nur mit sehr schlechten Stromausbeuten, was seinen Grund darin hat, dass sich das Vanadin aus bekannten Gründen für solche Prozesse nicht eignet.

Die Oxydationsversuche des Vanadins an einer platinierten Platinanode haben gezeigt, dass sich damit sehr niedrige anodische Potentiale erzielen lassen. Es wäre daher möglich, dass sich mit Hilfe einer solchen Anode eine bessere Oxydation des Methanderivates ausführen liesse, zumal der vorhergehende Versuch ergeben hat, dass die Lösung selbst niedrige Werte aufweist. Dadurch würde das Auftreten von molekularem Sauerstoff unterdrückt werden können und die Ausbeuten sich bessern. Um einen Vergleich mit dem vorhergehenden Versuch ziehen zu können, wurde die Zusammensetzung und die sonstigen Bedingungen des Elektrolyten nicht geändert. Zur Oxydation wurden 5 gr des betreffenden Körpers in schwefelsaurer Lösung verwendet.

Die Anode war ein platiniertes Platinblech von 50 cm² Oberfläche. Die Beobachtungen sind in nachstehender Tabelle enthalten:

Zeit in Minuten	Anoden-	Eigen- potential	Ausbeute %	Bemerkungen
vor Stromschluss	+ 0,79	+ 0,83	—	blau
60	0,91	0,83	100	„
120	0,99	0,83	100	„
180	1,03	0,83	100	grünbraun
240	1,07	0,83	100	unterbrochen bis zum nächsten Tag

[1]) Beilstein, Organische Chemie.

Zeit in Minuten	Anoden-	Eigen- potential	Ausbeute %	Bemerkungen
60	+ 1,63	+ 0,79	73,5	starke Schaumbildung
120	1,71	0,77	63,3	unterbrochen; Elektrode gereinigt
15	+ 1,03	+ 0,77	—	
60	1,73	0,77	26,7	unterbrochen; Elektrode gereinigt
15	+ 1,03	+ 0,77	100	braun
30	1,05	0,77	100	„
45	1,71	0,77	70,1	„

Der Versuch wurde nicht vollkommen zu Ende geführt. Aus der Tabelle ist vor allem zu ersehen, dass auch hier die Elektrolyse nur eine gewisse Zeit mit vollständiger Ausnützung des Stromes verläuft, wenn auch länger als bei Verwendung einer Platindrahtnetzelektrode. Die Anodenpotentiale besitzen im Anfang des Versuches, wie erwartet, sehr niedrige Werte; nach 5 Stunden findet ein plötzlicher Anstieg auf 1,69 Volt statt, begleitet von einer lebhaften Gasentwicklung, sodass auch in diesem Falle dem hohen Potential nach zu schliessen ein Diaphragma entstanden zu sein scheint. Dass ein solches entstanden war, gelang mir leicht nachzuweisen. Als ich die Elektrode nach Unterbrechung des Versuches zuerst mit Wasser gut abgespült und mit verdünnter Schwefelsäure und schwefeliger Säure ausgekocht hatte, liess sich in der schwefelsauren Lösung Vanadin mittels Wasserstoffsuperoxyd durch eine geringe Rosafärbung nachweisen. Bei Fortsetzung der Elektrolyse mit der gereinigten Anode blieben die Anodenpotentiale wieder eine Zeitlang niedrig, um aber doch wieder plötzlich von 1,05 auf 1,71 Volt anzuschnellen, ein Vorgang, der sich nach Reinigung immer wiederholte. Es interessierte mich sehr, das Gas auf seine Zusammensetzung zu untersuchen, um festzustellen, ob auch ein Abbau des organischen Körpers erfolgt. Das bei schlechter Stromausbeute aufgefangene Gas lieferte bei der Analyse nachstehendes Resultat:

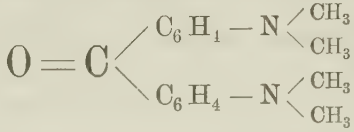
CO_2 : 6,5%
O_2 : 34,5%
CO : 2,5%

Es ist also bewiesen, dass selbst bei Verwendung einer platinierten Elektrode die Verhältnisse für die Oxydation nicht

günstiger werden, da auch hier die Diaphragmenbildung eintritt und die teilweise Verbrennung des organischen Körpers stattfindet, wie aus der Gasanalyse ohne weiteres hervorgeht. Aus dem Elektrolyten das gebildete Hydrol zu isolieren und seine Menge zu bestimmen, unterliess ich.

Des Interesses halber versuchte ich noch, durch Oxydation des erhaltenen Hydroles mittels Vanadin zum

Tetramethylparadiamidobenzophenon



zu gelangen, wenn gleich bekannt ist, dass der Prozess schon ohne Vanadinsalze nur sehr schlecht verläuft wegen der schwierigen Oxydierbarkeit des Hydroles.

Der Elektrolyt bestand aus 300 ccm Vanadylsulfatlösung von bekannter Zusammensetzung. Zur Oxydation wurden 10 gr des bei dem auf Seite 48 beschriebenen Versuche erhaltenen, gereinigten Hydrols in 20 gr 3,5 f. n. Schwefelsäure gelöst und demselben zugefügt. Als Elektrode wurde das Platindrahtnetz gewählt; Stromstärke und Temperatur blieben unverändert. Die Versuchsdauer betrug 23 Stunden à 0,1 Am., da ich mit Stromausbeuten unter 100 % rechnen musste.

Zeit in Minuten	Anoden-	Eigen- potential	Ausbeute %	Bemerkungen
vor Stromschluss	+ 0,83	+ 0,83	—	blau
60	1,01	0,83	100	„
120	1,03	0,83	100	hellgrün
180	2,00	0,81	69,3	„
240	2,04	0,81	—	moosgrün
300	2,06	0,81	37,4	„
360	2,06	0,81	37,4	starke Schaumbildung; unterbrochen bis zum nächsten Tag
vor Stromschluss	+ 0,75	+ 0,75	—	grün; trüb
nach „	+ 1,82	+ 0,75	60,0	„ „
60	1,92	0,73	—	„ „
180	2,01	0,73	—	„ „
300	2,04	0,73	44,5	„ „
360	2,08	0,73	—	„ „
420	2,04	0,74	37,1	„ „
				unterbrochen bis zum nächsten Tag, die Elektrode wurde gereinigt.

Zeit in Minuten	Anoden-potential	Eigen-potential	Ausbeute %	Bemerkungen
vor Stromschluss	+ 0,74	+ 0,74	—	grün
nach „	+ 0,99	+ 0,74	100	„
30	1,82	0,73	—	„
120	1,98	0,73	57,0	„
240	1,99	0,73	—	„
300	1,98	0,73	—	„
420	2,02	0,73	27,1	„
480	1,95	0,72	—	„
600	2,01	0,72	—	„

Was die Potentiale anbelangt, so lassen dieselben erkennen, dass hier ganz ähnliche Erscheinungen vorliegen wie bei den beiden vorhergehenden Oxydationsversuchen. Zunächst besitzen die Anodenpotentiale einen verhältnismässig niederen Wert, womit eine 100%ige Stromausnützung verbunden ist. Nach einiger Zeit jedoch, infolge Diaphragmenbildung, findet wieder ein gewaltiger Potentialsprung und Sauerstoffentwicklung statt. Die Entfernung des Elektrodenüberzuges brachte auch hier keine dauernde Verbesserung der Stromausbeuten. Sehr merkwürdig verhalten sich die Eigenpotentiale, sie sind mit Beginn der Elektrolyse sogar etwas höher, als später, bleiben aber dann nahezu konstant, sodass man glauben könnte, die Oxydation verlaufe sehr regelmässig. Bei der nachherigen Verarbeitung des Produktes zeigt es sich jedoch, dass ausser unverändertem Hydrol ein charakteristisches Oxydationsprodukt nicht zu finden war, also die Oxydation zu Tetramethyldiamidobenzophenon sicher nicht eingetreten ist. Es muss demnach unter Beibehaltung des niedrigen Flüssigkeitspotentiales die Verbrennung des Hydrols durch den an der Anode auftretenden Sauerstoff stattgefunden haben oder mit anderen Worten, nicht das Vanadin, sondern der organische Körper, oxydiert worden sein.

Die Verarbeitung des Produktes geschah in ganz analoger Weise wie bei dem Versuche mit dem Methanderivat. Das Produkt wurde mehrmals aus Aethylalkohol umkristallisiert. Die Schmelzpunktbestimmung ergab denselben bei 90—90,5° C, sodass also das Hydrol in unveränderter Form vorlag, was auch aus dem Verhalten des Körpers zu Essig hervorgeht. Von den angewandten 10 gr erhielt ich aber nur 6 gr zurück,

es mussten also etwa 4 gr des Hydrols zerstört worden sein. Darüber gab die Gasanalyse, die in gewissen Zeitabständen während der Elektrolyse ausgeführt wurde, sehr einfach Aufschluss.

Ich führte mit den 6 gr nochmals eine elektrolytische Oxydation bei Gegenwart von Vanadylsulfat von der nämlichen Konzentration, wie oben erwähnt, aus und analysierte das Gas nach einer Stunde, ferner nach fünfeinhalb Stunden und $13\frac{1}{2}$ Stunden Elektrolysendauer. Es ergaben sich dabei folgende Zahlen:

nach 1 h =		nach $5\frac{1}{2}$ h =	nach $13\frac{1}{2}$ h-Elektrolyse
CO_2:	0,25 %	1,60 %	2,54 %
O_2:	32,20 %	88,80 %	89,06 %
CO:	0,00 %	1,88 %	3,30 %

Aus den Analysenzahlen geht hervor, dass die Verbrennung anfänglich nur gering ist, dass sie aber mit Fortdauer der Elektrolyse immer stärker wird. Man kann sich dies so erklären, dass die Spaltung des Hydrolmoleküles zuerst zu Zersetzungsprodukten führt, die sich im Elektrolyten anhäufen und schliesslich in immer steigerndem Masse der Verbrennung unterliegen. Von diesen Produkten liess sich bei der Untersuchung keines isolieren, sie dürften wohl die beim Umkristallisieren beseitigten harzartigen Körper sein. Weitere Versuche darüber anzustellen, war unnötig.

Aus den im Vorhergehenden beschriebenen Versuchen geht hervor, dass das Vanadin ein ganz eigenartiges Verhalten als Sauerstoffüberträger zeigt, welches für die Verwertung desselben zu elektrolytischen Oxydationszwecken wenig günstig ist. Nicht nur die Sauerstoffaufnahme unter Bildung von Vanadinsäure geht sehr langsam und mit schlechten Stromausbeuten vor sich, sondern es scheint auch die Vanadinsäure ihren Sauerstoff nicht sehr prompt wieder abzugeben, sodass die Oxydationsprozesse lange Zeit beanspruchen. Um einen Einblick in die Reaktionsfähigkeit und Reaktiongeschwindigkeit der Vanadinsäure zu bekommen, habe ich die im Folgenden beschriebenen Versuche ausgeführt. Dies geschah in der Weise, dass eine Vanadylsulfatlösung, die $^2/_5$ grammatome Vd. und 2 f. äquiv. Schwefelsäure enthielt, bis zu ihrem positivsten Potentiale elektrolytisch oxydiert wurde, worauf der Strom unterbrochen und der zu oxydierende Körper zugefügt wurde. Die eintretende Reaktion konnte dann durch die Aenderung des Potentiales verfolgt werden. War schliesslich Konstanz erreicht, so überzeugte ich mich, ob ein weiterer Zusatz des betreffenden Körpers innerhalb einer gewissen Zeit keine Veränderung mehr hervorruft, worauf der Strom eingeschaltet wurde, um nun die Oxydation desselben auf elektrolytischem Wege vorzunehmen. Dabei wurde besonderes Augenmerk darauf gerichtet, ob sich die Oxydation bei einem bestimmten Potential durchführen lässt und ob die Möglichkeit besteht, bestimmte Oxydationsprodukte zu erhalten.

Der zur Ausführung dieser Prozesse benützte Glascylinder hatte einen Inhalt von 150 ccm; die übrige Apparatur war im grossen und ganzen analog der auf Seite 8 beschriebenen, doch

brauchte ich für einen gasdichten Verschluss des Apparates nicht zu sorgen, da es vorläufig nicht auf die Bestimmung der Stromausbeuten ankam. Der Apparat wurde mit einem Kork verschlossen, durch dessen mittlere Bohrung der Rührer eingeführt war, während eine seitliche Bohrung die Hilfselektrode enthielt, welche zur Potentialmessung nötig war. Ausserdem war noch ein blankes Platinblech eingehängt, auch wenn kein Strom eingeleitet werden sollte. Es hatte dies den Zweck, die Verhältnisse besonders im Hinblick auf katalytische Einflüsse möglichst gleich zu halten. Bei späteren Versuchen benützte ich auch ein platiniertes Platinblech; es sollen dieselben aber für sich besprochen werden. Das Rühren geschah im Falle, dass kein Strom zirkulierte, mit einem Witt'schen Glasrührer, während bei darauffolgender Elektrolyse die Kathodenzelle als Rührer verwendet wurde.

Zu den Versuchen dienten verschiedene organische Verbindungen, so Oxalsäure, Formaldehyd, Methylalkohol, Ameisensäure, Aethylalkohol, Paraldehyd und Anthracen.

Versuch mit Oxalsäure.

$H_2C_2O_4 \cdot 2\,H_2O$.

Die verwendete Lösung von Oxalsäure war $^1/_1$ Molar und wurde durch Auflösung von 12,6 gr umkristallisierter wasserhaltiger Säure in 100 ccm Wasser erhalten. Diese Lösung wurde zu 50 ccm der vollständig oxydierten Vanadinsäurelösung in kleinen Mengen gegeben und bis zur Konstanz des Potentiales, das sowohl am Platinblech als auch an der Hilfselektrode gemessen wurde, gerührt. Da sich bei den Potentialen keine Differenzen ergeben haben, begnügte ich mich später mit der Messung derselben an der Hilfselektrode. Um gleichzeitig den Einfluss der Temperatur studieren zu können, wurde der Prozess zunächst in der Kälte, dann bei 50^0 ausgeführt.

Zeitdauer in Min. nach jedesmaligem Zusatz der Oxalsäure	Konzentration der Oxalsäure $^1/_1$ mol. Lösg.	Potential am Pt-blech	Potential am Hilfselektrode	Temp.^{0}	Bemerkungen
—	—	+ 1,25	+ 1,25	in der Kälte	gelb
10	1 ccm	+ 1,19	1,19	„	„
20		1,13	1,13	„	„
30		1,12	1,12	„	„
40		1,09	1,09	50^0	grün
100	2 ccm	1,09	1,09	„	„
10		1,07	1,07	„	„
20		1,05	1,05	„	„
65		1,05	1,05	„	„
15	5 ccm	—	1,03	„	„
30		—	1,01	„	„
45		—	0,99	„	„
60		—	0,97	„	blau
120		—	0,97	„	„
15	10 ccm	—	0,93	„	„
30		—	0,85	„	„
45		—	0,71	„	„
60		—	0,67	„	„
120		—	0,67	„	„
15	10 ccm	—	0,67	„	„
75		—	0,67	„	„
Gesamtdauer: 13^h	28 ccm				

Bei Betrachtung obiger Zahlen sieht man, dass 1 ccm der Oxalsäure im Stande ist, das Potential der Vanadinsäure (+ 1,25 Volt) zunächst auf 1,19 innerhalb 10 Minuten zu erniedrigen, welches nach weiterem Rühren von $1^1/_2$ Stunden den Wert 1,09 Volt erreicht. Dieser langsame Potentialabfall hat seinen Grund darin, dass in der Kälte gearbeitet wurde; denn nach Erhöhung der Temperatur auf 50^0 und Zusatz von 2 ccm fallen die Potentiale innerhalb viel kürzerer Zeit sehr rasch ab. Der Versuch war als beendet anzusehen, nachdem das Potential 0,67 Volt erhalten wurde und ein Zusatz von weiteren 10 ccm Oxalsäure keine Aenderung mehr hervorrief. Im Ganzen wurden 28 ccm $^1/_1$ Molarer Oxalsäure

zugesetzt in kleinen Portionen. Dieselben waren imstande, die Vanadinsäure bis zur vierwertigen Stufe, welcher bekanntlich ein Potential von 0,69 Volt entspricht, zu reduzieren.

Bei einem zweiten Versuche, der in derselben Weise ausgeführt wurde, nur dass die beim vorhergehenden in einzelnen Anteilen zugegebene Menge von 28 ccm auf einmal zugefügt wurde, konnte festgestellt werden, dass das Endpotential von 0,67 Volt bereits nach vierstündiger Einwirkung bei 50° erreicht wurde. Der Prozess nimmt hier deshalb einen viel rascheren Verlauf, weil durch die Gegenwart grösserer Mengen von Oxalsäure die Reaktionsgeschwindigkeit natürlich entsprechend erhöht wird.

Die auf diese Weise erhaltene Lösung enthielt einen Ueberschuss an Oxalsäure, da durch die angewandte Menge Vanadin nur 2,05 gr Oxalsäure oxydiert sein konnten, während in den 28 ccm 3,53 gr Säure enthalten waren; mit derselben wurde nun eine Elektrolyse ausgeführt. Die Stromstärke betrug 0,1 Am. anfangs, die Temperatur 50°. Hierbei liess sich folgendes feststellen.

Zeit in Minuten	J	Anoden-potential	Eigen-potential	Bemerkungen
vor Stromschluss		+ 0,85	+ 0,85	blau
30	0,1	1,11	0,89	
60	0,1	1,13	0,87	schwache Gasentwicklung im Elektrolyten
90	0,1	1,07	0,87	
120	0,1	1,05	0,87	
150	0,1	1,05	0,87	keine Gasentwicklung
180	0,1	1,15	0,89	schwache „ unterbrochen bis zum nächsten Tag
30	0,2	+ 1.35	+ 0,93	blau
60	0,2	1,25	0,93	schwache Gasentwicklung
90	0,2	1,21	0,93	keine „
120	0,2	1,25	0,93	schwache „
150	0,5	1,47	0,95	grünblau
180	0,5	1,87	1,05	starke Gasentwicklung an der Elektrode selbst

In der Tabelle fällt sofort eine interessante Erscheinung auf, welche darin besteht, dass die Anodenpotentiale gewisse Schwankungen aufweisen, was auch in geringem Grade bei

den Eigenpotentialen zu beobachten ist. Zunächst stieg nach Einschalten des Stromes das Anodenpotential auf 1,13 Volt an, worauf eine schwache Gasentwicklung in der Flüssigkeit einsetzte, die deshalb nur von der Spaltung der Oxalsäure in Kohlendioxyd und Wasser herrühren kann. Mit dieser Erscheinung ist natürlich eine Reduktion der Vanadinsäure verbunden, wie sich auch durch die Erniedrigung des Potentiales der Lösung ergibt; dementsprechend sinkt auch das Anodenpotential; es erreicht so den Wert 1,05 Volt, bei dem nun die Gasentwicklung aufhört, also die Oxydation der Oxalsäure nachlässt. Infolgedessen muss jetzt die Oxydation des Vanadins wieder kräftiger einsetzen und es steigen Anoden- und Eigenpotentiale an; auf diese merkwürdige Erscheinung soll im kommenden Versuche noch näher eingegangen werden. Die Erhöhung der Stromstärke auf 0,2 Am. bewirkt selbstverständlich eine Erhöhung der Anodenpotentiale. Aber auch die Eigenpotentiale steigen an, da nun die Zunahme an Vanadinsäure rascher erfolgt, als ihr Verbrauch zur Oxydation von Oxalsäure. Bei dieser Stromstärke wurden die gleichen Erscheinungen beobachtet wie oben. Bei noch höheren Stromstärken 0,5 Am. steigen die Eigenpotentiale rasch an, die Reaktionsgeschwindigkeit der Oxydation von Oxalsäure durch Vanadinsäure ist schon zu weit überschritten und es kommt dann rasch zu der stets bei der Elektrolyse der schwefelsauren Vanadinlösung beobachteten Gasentwicklung. Es liess sich sehr gut feststellen, dass die Gasentwicklung nicht nur in der Flüssigkeit, sondern speziell an der Anode sehr lebhaft auftrat, was vorher nicht beobachtet werden konnte.

Um die Erscheinungen bei der elektrolytischen Oxydation von Oxalsäure noch eingehender studieren zu können, führte ich noch einen direkten Versuch unter Verwendung vierwertigen Vanadins aus, bei dem die Konzentration an Oxalsäure sehr hoch genommen wurde. Die Lösung war die bekannte Vanadylsulfatlösung, $^2/_5$ grammatome Vd. und 2 f. äquiv. Schwefelsäure enthaltend und enthielt ausserdem noch Oxalsäure in 2 f. n Konzentration; da das Elektrolytenvolumen 100 ccm betrug, wurden 12,6 gr wasserhaltige Oxalsäure angewendet. Die Versuchstemperatur war wiederum 50°.

Zeit in Minuten	J	Anoden-potential	Eigen-potential	Bemerkungen
vor Stromschluss		+ 0,93	+ 0,93	blau
30	0,1	1,13	0,95	Gasentwicklung
60	0,1	1,09	0,85	„
90	0,1	1,11	0,87	keine „
120	0,1	1,17	0,91	„ „
150	0,1	1,21	0,93	Gasentwicklung
210	0,1	1,19	0,93	„
240	0,1	1,13	0,89	keine „
300	0,1	1,15	0,93	unterbrochen bis zum nächsten Tag
30	0,5	+ 1,79	+ 0,95	dunkelblau
60	0,5	1,47	0,97	„
90	0,5	1 45	0,97	„
120	0,5	1,63	1,01	„
150	0,5	1,87	1,05	grünblau, an der Elektrode lebhafte Gasentwicklung
210	0,5	1,99	1,07	
240	0,1	1,79	1,11	
270	0,1	1,93	1,13	gelbgrün

Bei diesem Versuche zeigt sich die periodische Aenderung von Anoden- und Eigenpotential ganz besonders auffällig. Während der Elektrolyse steigen die Anodenpotentiale nicht, wie man erwarten könnte, regelmässig an, sondern sie gehen zurück, bezw. bleiben konstant, bei Erreichung eines gewissen Wertes. Mit diesem Rückgang ist gleichzeitig eine Gasentwicklung verbunden, die beim positivsten Wert einsetzt und beim kleinsten wieder aufhört. Daraus darf man wohl folgende Erklärung entnehmen:

Wie der Versuch auf Seite 56 gezeigt hat, ist die Einwirkung des Vanadins auf die Oxalsäure eine kolossal langsame; die Reaktionsgeschwindigkeit ist daher eine sehr kleine. Bei der Elektrolyse wird infolgedessen die Oxydation bei den anfangs niedrigen anodischen Potentialen hauptsächlich auf das Vanadin sich erstrecken und Oxalsäure nicht zersetzt werden. Es tritt auch im Elektrolyten in diesem Stadium keine Gasentwicklung auf. Dadurch wächst natürlich die Konzentration an Vanadinsäure in der Lösung an, was zur Vergrösserung des Lösungspotentiales, aber auch des Anodenpotentiales führt. Entsprechend der grösseren Konzentration

der Vanadinsäure wächst auch die Reaktionsgeschwindigkeit und erreicht eine solche Höhe, bei welcher nun die Oxalsäure durch die Vanadinsäure oxydiert wird unter Reduktion der letzteren zu vierwertigem Vanadin. Damit fällt wieder die Konzentration der Vanadinsäure, also auch ihr Potential und ebenso das Anodenpotential, bis die Konzentration derselben so stark verringert wird, dass die Oxydation der Oxalsäure aufhört, bezw. zu langsam wird. Nun wird wieder die Oxydation des Vanadins stattfinden, also Anreicherung an Vanadinsäure wie oben usf. Es ist selbstverständlich, dass die Prozesse nicht exakt voneinander getrennt sein werden, dass vielmehr während der elektrolytischen Oxydation des Vanadins natürlich auch noch die der Oxalsäure durch die Vanadinsäure stattfindet; wohl aber wechselt die Geschwindigkeit der einzelnen Prozesse, womit das Schwanken der Potentiale verknüpft ist.

Die Erhöhung der Stromstärke von 0,1 auf 0,5 Am. bewirkte vor allem ein rascheres Steigen der Potentiale und führte bei dem Eigenpotential 1,05 Volt zur Sauerstoffentwicklung an der Anode. Es ist also eine Stromstärke von 0,5 Am. entsprechend 1 Am. Stromdichte sicher zu hoch, um die Oxydation der Oxalsäure bei Gegenwart von Vanadin gut durchführen zu können. Ich versuchte nun, die Gasentwicklung durch Anwendung einer geringeren Stromstärke zu unterdrücken und erniedrigte dieselbe auf 0,1 Am. Aber nun gelang es nicht mehr, dieselbe zu vermeiden; sie nahm vielmehr mit längerer Elektrolysendauer zu, wie aus dem weiteren Ansteigen der Potentiale zu ersehen ist. Man muss wohl annehmen, dass sich durch die hohe Stromstärke veranlasst, das Diaphragma gebildet hat. Der Versuch hat gezeigt, dass auch sehr leicht oxydierbare Körper wie Oxalsäure nur sehr langsam mit elektrolytisch erzeugter Vanadinsäure zu reagieren vermögen und deshalb bei einigermassen praktisch brauchbaren Stromdichten nie quantitativ oxydiert werden können.

An die Versuche mit Oxalsäure schloss ich zunächst solche mit

40 % Formaldehyd H C O H.

Der Versuch wurde in der gleichen Weise wie der vorhergehende mit Oxalsäure ausgeführt. Unter der Voraussetzung,

dass der Prozess bis zur vollständigen Bildung des vierwertigen Vanadins vorschreitet, berechnete ich die theoretische Menge Formaldehyd, die durch die angewandte Menge Vanadinsäure (100 ccm) in Ameisensäure übergeführt wird. Unter dieser Bedingung würde nach der Reaktionsgleichung

$$\overset{\longleftarrow\ 30\ \longrightarrow}{V_2O_5 + HCOH = V_2O_4 + HCOOH}$$

auf 2 Moleküle Vanadin ein Molekül Aldehyd treffen. Da die Lösung $^2/_{50}$ grammatome Vd. enthält, so kann damit $^1/_{50}$ gr Molekül Aldehyd zu Säure oxydiert werden oder in Grammen ausgedrückt $\frac{30}{50}$ = 0,6 gr HCOH. Diese Menge fügte ich der Vanadinsäure zu und rührte bei 50° solange, bis Konstanz des Potentiales eingetreten war.

Zeit in Minuten	Aldehyd in gr	Eigenpotential	Bemerkungen
0	0	+ 1,25	gelb
30	0,6	1,09	„
90		1,07	grün
120		1,07	
240		1,05	

Die Tabelle zeigt, dass auch hier nur eine ganz allmähliche Reaktion zwischen den beiden Körpern stattfindet. Die zugesetzten 0,6 gr vermögen das Potential der Vanadinsäure erst innerhalb 4 Stunden auf den Wert 1,05 Volt zu bringen, der auch nach Zufügen von nochmals 0,6 bezw. 1,8 gr Aldehyd konstant bleibt, sodass eine weitere Reduktion der Vanadinsäure nicht mehr erfolgt. Vergleicht man die Potentiale mit denen bei einem analogen Versuch mit Ameisensäure erhaltenen Werten, so würde man schliessen dürfen, dass die Oxydation des Formaldehydes ganz quantitativ zu Ameisensäure erfolgen kann, da das Potential der Vanadinlösung etwas höher, nämlich 1,09 Volt ist, die Ameisensäure daher schwieriger zu oxydieren ist. Die bei dem Versuch schliesslich erhaltene Lösung diente zu einer Elektrolyse in der schon angegebenen Anordnung. Es ergaben sich die folgenden Zahlen:

Zeit in Minuten	J	Anoden-	Eigen- potential	Bemerkungen
30	0,1	+1,47	+1,05	grün
60	0,1	1,39	1,05	„
90	0,1	1,27	1,05	„
120	0,1	1,37	1,05	„
150	0,2	1,47	1,05	„
180	0,2	1,55	1,07	grün; Gasentwicklung
240	0,2	1,87	1,07	„
270	0,2	1,92	1,09	„

Die Zahlen lassen erkennen, dass die Anodenpotentiale zunächst auch den früher beobachteten Schwankungen unterworfen sind, während die Eigenpotentiale 2 Stunden lang den Wert 1,05 Volt bei der Elektrolyse beibehalten. Gasentwicklung trat bei diesen Potentialen aber nicht ein, sodass die Annahme gerechtfertigt ist, dass sich der Formaldehyd bei 1,05 Volt quantitativ zu Ameisensäure oxydieren lässt. Die Erhöhung der Stromstärke auf 0,2 Am. hat auf die Reaktion einen sehr ungünstigen Einfluss, da schon nach ganz kurzer Zeit Gasentwicklung auftritt, unter Erhöhung sowohl der Anoden- wie Eigenpotentiale. Wie in einem zweiten Versuch gezeigt werden soll, hat in diesem Fall auch die Herabsetzung der Stromstärke keinen Wert mehr, die Gasentwicklung wird dadurch nicht mehr aufgehoben. Der Versuch wurde unterbrochen, obwohl von den zur Oxydation vorhandenen Formaldehyd zur Ameisensäure nötigen 4 Am.-Stunden nur etwa $^1/_{10}$ (0,45 Am.-Stunden) aufgewendet worden war. Der Umstand, dass molekularer Sauerstoff entweicht, bedingt nicht nur aus diesem Grunde eine schlechte Stromausbeute, sondern es ist weiterhin, wie schon des öfteren ausgeführt wurde, damit eine totale Verbrennung zu Kohlendioxyd und Kohlenmonoxyd verknüpft. Daraus ergibt sich der Schluss, dass die Vanadinsäure sich nur sehr wenig zur Uebertragung des elektrolytischen Sauerstoffs eignet. Dieses Bild zeigt sich auch bei einem weiteren Versuche, bei dem von einer Lösung des Vanadylsulfates ausgegangen wurde. Die Versuchsbedingungen waren die folgenden

Eine Lösung von Vanadylsulfat mit $^2/_5$ grammatomen Vd., 2 f. äquiv. Schwefelsäure und 2 gr Formaldehyd. Die

Stromstärke betrug 0,1 A.; durch entsprechende Regulierung derselben sollte ermittelt werden, ob die Möglichkeit besteht, das Auftreten der Gasentwicklung unter allen Umständen zu vermeiden. Die Temperatur wurde auf 50° konstant gehalten; dabei ergab sich folgendes:

Zeit in Minuten	J	Anoden-	Eigen- potential	Bemerkungen
vor Stromschluss:		+ 0,93	+ 0,93	blau
30	0,1	1,37	0,93	„
90	0,1	1,07	0,93	„
120	0,1	1,07	0,95	dunkelblau
150	0,1	1,25	0,99	„
180	0,1	1,17	1,01	„
210	0,1	1,25	1,01	„
270	0,1	1,25	1,01	grün
330	0,1	1,47	1,05	grün; Gasentwicklung
360	0,1	1,43	1,05	grün
390	0,05	1,47	1,07	„
430	0,05	1,77	1,09	gelbgrün

Aus den Potentialen ist ersichtlich, dass das Vanadin nur sehr langsam oxydiert wird und in den ersten 90 Minuten sein Potential gar nicht ändert. Das Anodenpotential, welches schon mit Beginn des Versuches verhältnismässig hoch gestiegen ist, fällt wieder rasch ab und zeigt ähnliche Schwankungen, wie sie bei dem vorhergehenden Versuch auch konstatiert werden konnten. Daraus möchte man folgern, dass in dieser Zeit schon eine Oxydation von Formaldehyd stattfindet. Es setzt aber in diesem Zeitpunkt sicher auch eine kräftige Vanadinsäurebildung ein, denn auch die Eigenpotentiale der Lösung nehmen stark zu. Bei 1,01 Volt bleiben letztere wieder längere Zeit konstant und auch die Anodenpotentiale ändern sich nur sehr unwesentlich, woraus man den Schluss ziehen kann, dass hier der Oxydationsprozess sehr regelmässig vor sich geht. Doch dürfte dabei die direkte Formaldehydoxydation an der Anode die Hauptsache sein, während das Vanadin selbst vielleicht weniger an der Reaktion teilnimmt. Mit Erreichung des Potentiales 1,05 Volt treten wieder die Unregelmässigkeiten ein; es steigt das anodische Potential ausserordentlich

an und damit erfolgt auch die Sauerstoffentwicklung. Deshalb wurde die Stromstärke auf die Hälfte verringert, ohne dass aber der beabsichtigte Erfolg eingetreten wäre, denn der anodische Sprung blieb unverändert und stieg sogar mit der Zeit noch weiter an. Es war also nicht möglich, den Formaldehyd vollständig in Ameisensäure überzuführen und es hatte auch gar keinen Wert, die Stromstärke noch weiter zu erniedrigen, da solch geringe Stromdichten für praktische Versuche gar nicht mehr in Betracht kommen. Von dem Aldehyd war der grösste Teil unverändert geblieben; die aufgewandte Strommenge betrug nur 0,7 Am.-Stunden, während zur Oxydation des zugesetzten Formaldehydes theoretisch 2,6 Am.-Stunden nötig gewesen wären.

Bei diesem Versuch fällt auf, dass die Sauerstoffentwicklung schon bei dem Eigenpotentiale 1,05 Volt eingetreten ist, während sie bei dem vorangehenden erst bei 1,07 Volt erfolgte. Auch die anodischen Potentiale im Punkte der Sauerstoffentwicklung sind bei beiden Versuchen verschieden und zwar beim ersteren Versuch höher als beim zweiten. Nun ist aber die Zeitdauer der Elektrolyse bis zur Sauerstoffentwicklung beim zweiten Versuch viel grösser, entsprechend dem Umstand, dass eine Lösung von vierwertigem Vanadin, die erst zu Vanadinsäure oxydiert werden musste, beim ersten Versuch dagegen eine schon Vanadinsäure enthaltende Lösung angewendet wurde. Es scheint also die Zeitdauer der Elektrolyse auch eine gewisse Rolle zu spielen, insoferne die Sauerstoffentwicklung bei niedrigerem Potential einsetzt, wenn die Elektrolyse längere Zeit gedauert hat und umgekehrt.

Die Erscheinungen bei diesen Oxydationsversuchen sind so merkwürdige, dass ich, um möglichst viel Beobachtungen anstellen zu können, wieder zum

Methylalkohol $C H_3 O H$

überging, dessen Verhalten bei der Elektrolyse ich schon früher studiert hatte.

Zu 100 ccm Vanadinsäure wurden 0,7 gr Methylalkohol zugefügt, jene Menge, die unter derselben Voraussetzung wie beim Formaldehyd bereits erläutert, genügen müsste, die Vanadinsäure bis zur vierwertigen Stufe zu reduzieren. Da

schon in früheren Versuchen erkannt wurde, dass in der Kälte zwischen dem Vanadin und dem Alkohol keine sichtbare Einwirkung stattfindet, wurde der Versuch bei 50° ausgeführt. Die nachstehenden Zahlen geben über die Reaktionsgeschwindigkeit näheren Aufschluss:

Zeit in Minuten	Alkohol in gr	Eigenpotential	Bemerkungen
0		+ 1,25	gelb
60	0,7	1,17	gelbgrün
120		1,15	„
180	1	1,13	grün
210		1,09	„
240		1,03	„
270	10	0,99	„
300		0,99	„

Die zugefügten 0,7 gr Alkohol vermögen das Potential der Vanadinsäure ebenfalls nur um einen kleinen Betrag während zweistündigen Rührens zu erniedrigen, sodass ganz ähnliche Verhältnisse wie beim Formaldehyd vorzuliegen scheinen. Nach Zusatz grösserer Mengen ging der Prozess rascher vor sich. Er wurde bei dem Potential 0,99 Volt, das sich auch nach Zusatz von weiteren 10 gr Alkohol innerhalb einer Stunde nicht mehr änderte, unterbrochen. Die auf diese Weise erhaltene Lösung wurde nun weiter elektrolytisch oxydiert und zu diesem Zweck bei 50° mit einer Stromstärke von 0,1 Am. gearbeitet.

Zeit in Minuten	Anoden-	Eigen-potential	Bemerkungen
vor Stromschluss	+ 0,99	+ 0,99	grün
30	1,43	0,99	„
60	1,65	1,01	„
90	1,63	1,01	„
120	1,51	1,05	unterbrochen bis zum nächsten Tag
30	+ 1,49	+ 1,05	grün
60	1,81	1,05	„
120	1,85	1,05	grün; Gasentwicklung
150	1,61	1,05	„ „
180	1,99	1,07	„ „

Der Versuch wurde nicht vollkommen zu Ende geführt.

Aus der Tabelle ist zu ersehen, dass nach Stromschluss zunächst die anodischen Potentiale stark ansteigen auf 1,43 bezw. 1,65 Volt; nach einiger Zeit gehen sie wieder langsam zurück, um dann abermals positiver zu werden. Im Gegensatz hiezu gehen die Eigenpotentiale regelmässig in die Höhe und bleiben mit Erreichung des Wertes 1,05 Volt $2^1/_2$ Stunden konstant. Aus diesem Verhalten muss geschlossen werden, dass bei diesem Potential der Alkohol sehr flott oxydiert wird. Nun haben aber die Versuche mit Formaldehyd gelehrt, dass bei diesem Potential auch die Oxydation des Formaldehydes zu Ameisensäure erfolgt. Daher darf eine quantitative Ueberführung des Methylalkoholes in Formaldehyd nicht erwartet werden, es wird vielmehr die Oxydation noch weiter gehen und Ameisensäure sich bilden. Mit Zunahme der Zeitdauer der Elektrolyse findet nach und nach ein stärkeres Ansteigen der Anodenpotentiale statt, sodass schliesslich bei 1,85 Volt Sauerstoff in molekularem Zustand entweicht.

Die Untersuchung des Elektrolysenproduktes erstreckte sich natürlich darauf, ob wie theoretisch vorauszusehen war, bei diesem Potential tatsächlich sowohl Aldehyd wie Säure entstanden waren. Ich destillierte $^2/_3$ des Elektrolytenvolumens ab, konstatierte die saure Reaktion des Destillates und neutralisierte daher in der Wärme mit Calciumcarbonat. Bei der Destillation dieser Lösung wurde der Aldehyd durch den charakteristischen Geruch und durch das Verhalten zu einer ammoniakalischen Silbernitratlösung nachgewiesen; beim Erwärmen mit derselben entstand ein schöner Silberspiegel. Zum Nachweis der Ameisensäure zersetzte ich das Calciumsalz in der Hitze mit konzentrierter Phosphorsäure und destillierte abermals. Das Destillationsprodukt erzeugte in einer Mercurichloridlösung einen weissen Niederschlag von Kalomel Hg Cl, der sich in der Wärme grau färbte und in einer ammoniakalischen Silbernitratlösung einen schwarzen Niederschlag von metallischem Silber, wodurch die Anwesenheit von Ameisensäure bestätigt ist. Es hat sich also abermals herausgestellt, dass eine stufenweise Oxydation nicht möglich ist und dass das Vanadin unter diesen Umständen als Sauerstoffüberträger ohne Einfluss ist. Ich führte nun schliesslich noch einen Ver-

such aus, bei dem eine konzentrierte Vanadinsäurelösung, die 1 grammatom Vd. und 2 f. äquiv. Schwefelsäure im Liter gelöst enthält, angewendet wurde, um festzustellen, ob es überhaupt möglich ist, die Reaktionsgeschwindigkeit wesentlich zu erhöhen und damit den Prozess entsprechend zu beschleunigen. Derselbe wurde in der gleichen Weise und unter denselben Bedingungen wie der vorhergehende ausgeführt. In der folgenden Tabelle sind die dabei erhaltenen Resultate im Vergleich mit denen vom vorhergehenden Versuche aufgeführt:

Zeit in Min.	Alkohol in gr	Lösung mit: I. 1 gr at. Vd.		II. $^2/_5$ gr at. Vd.	
0	0	+ 1,21	um 0,06 V. erniedrigt	+ 1,25	0,04 V.
60	0,7	1,15		1,19	
120		1,11		1,17	
180	1	1,09	„ 0,02 „ „	1,15	0,02 „
210		1,07		1,13	

Es ergibt sich, dass in beiden Fällen in der gleichen Zeit das Potential nahezu um denselben Wert abnahm, es ändert sich die Konzentration zwischen dem vier- und fünfwertigen Vanadin im Verlaufe der gleichen Zeit in ganz analoger Weise. Dies Verhalten bedeutet aber, dass in der konzentrierten Vanadinlösung eine grössere Menge Vanadinsäure reduziert wurde, als in der Lösung mit $^2/_5$ grammatomen Vd. und zwar proportional der Konzentration. Es lässt sich also, wie vorauszusehen war, die Reaktionsgeschwindigkeit mit der Konzentration an Vanadin proportional steigern; doch hat dies praktisch keinen Wert, da die Reaktion an und für sich sehr langsam verläuft und eine noch höhere Vanadinkonzentration nicht zweckmässig ist.

Die im Falle I erhaltene Lösung, der ein Ueberschuss an Methylalkohol zugesetzt wurde, wurde bis zur Konstanz des Potentiales bei 50° gerührt; dasselbe fiel ganz analog dem Versuche mit $^2/_5$ grammatomen Vd. in der gleichen Zeit ab und erreichte bei 0,99 Volt seinen tiefsten Wert. Diese Lösung unterwarf ich nun der Elektrolyse, die unter denselben Bedingungen wie die vorhergehende ausgeführt wurde.

Zeit in Minuten	J	Anoden-	Eigen- potential	Bemerkungen
30	0,1	+ 1,41	+ 0,99	grün
60	0,1	1,11	1,01	„
90	0,1	1,29	1,01	„
120	0,1	1,15	1,01	„
150	0,1	1,37	1,01	„
180	0,1	1,47	1,05	„
210	0,1	1,87	1,07	grün; Gasentwicklung
240	0,1	1,92	1,07	„

Aus der Tabelle ist zu entnehmen, dass der Prozess ganz analog dem vorhergehenden, verlaufen sein musste. Die Anodenpotentiale zeigen zwar nach Stromschluss etwas grössere Schwankungen als dies bei dem Versuch mit der weniger konzentrierten Vanadylsulfatlösung beobachtet werden konnte. Nach Erreichung des Wertes + 1,41 Volt gehen sie auf 1,11 Volt zurück, um dann wieder langsam in die Höhe zu gehen; die hohen Potentiale, die bei dem ersten Versuch erhalten wurden, werden in diesem Falle erst mit auftretender Gasentwicklung erreicht. Die Eigenpotentiale dagegen steigen auch hier langsam an, bleiben bei 1,01 und 1,05 Volt einige Zeit konstant, bis die Gasentwicklung einsetzt, die natürlich dann eine rasche Erhöhung der anodischen wie Gleichgewichtspotentiale veranlasst. Die Erhöhung der Konzentration machte sich somit bei der Elektrolyse in nennenswerter Weise nicht geltend. Es war auch hier leicht nachzuweisen, dass die Oxydation zur Aldehyd- und Säurebildung geführt hat. Dass nur ein geringer Teil des Alkoholes oxydiert worden sein konnte, geht daraus hervor, dass die angewandte Strommenge nur 0,4 Am.-Stunden betrug.

Zur Vervollständigung dieser Reihe wurde noch ein Versuch mit

konzentrierter Ameisensäure H C O O H

angefügt, um auch das Verhalten dieses Körpers zu Vanadinsäure kennen zu lernen. Die Ameisensäure wurde in einer Menge von 0,45 gr zu 100 ccm vorher elektrolytisch erzeugter Vanadinsäurelösung gegeben und der Versuch bei 50° unter Rühren bis zur Konstanz des Potentiales ausgeführt. Der Abfall desselben ist aus folgender Tabelle ersichtlich:

Zeit in Minuten	Säure in gr	Eigenpotential	Bemerkungen
0	0	+ 1,21	gelb
60	0,5	1,11	grün
90		1,09	„
120	5	1,09	„
150		1,09	„
210	5	1,09	„

Die zugesetzten 0,5 gr Ameisensäure vermochten innerhalb 2 Stunden das Potential langsam auf den Wert 1,09 Volt zu bringen, bei dem die Reaktion bereits zum Stillstand kam, da auch ein weiterer Zusatz von 10 gr Säure während $1^1/_2$ Stunden dasselbe nicht mehr zu ändern vermochte. Die Reaktion verläuft zwar in kürzester Zeit wie beim Aldehyd und Alkohol; sie erfordert aber ein wesentlich höheres Potential, es ist also die Ameisensäure schwerer oxydierbar, als der Aldehyd, der befähigt ist die Vanadinsäure zu einem tieferen Potential zu reduzieren. Diese Lösung der Elektrolyse zu unterwerfen, hat keinen Zweck, da ja die Sauerstoffentwicklung bekanntlich unter 1,09 Volt beginnt. Auch lässt der obige Versuch ohne weiteres schliessen, dass die Ameisensäure ebenfalls nicht quantitativ oxydiert werden kann aus bereits bekannten Gründen.

Wenn auch bei früheren Versuchen bereits konstatiert wurde, dass bei der Elektrolyse von Methyl- und Aethylalkohol bei Gegenwart von Vanadin ganz ähnliche Erscheinungen zu Tage treten, so unterliess ich es doch nicht, auch mit

96 % Aethylalkohol, $C_2 H_5 O H$.

einige Versuche in der gleichen Weise wie bei Methylalkohol auszuführen. Alle vorhergehenden Versuche haben gezeigt, dass die theoretisch berechnete Menge des zuzusetzenden Körpers nicht genügt, um zum Endpotential zu gelangen. Ich fügte daher bei diesem Versuche, um denselben zu beschleunigen, eine grössere Quantität Alkohol, etwa 5 gr, zu 100 ccm Vanadinsäurelösung und stellte die Potentiale unter heftigem Rühren bei 50° fest. Dieselben sind in nachstehender Tabelle zusammengefasst:

Zeit in Minuten	Alkohol in gr	Eigenpotential	Bemerkungen
0	0	+ 1,21	gelb
30	5	1,11	grün
60		1,09	„
90		1,07	„
120		1,03	„
180		1,01	„
210		1,01	„
240	10	0,99	„
300		0,99	„

Die zuerst zugefügten 5 gr vermochten das Potential innerhalb $3^1/_2$ Stunden auf 1,01 Volt zu erniedrigen, ein Beweis, dass auch hier die Reaktionsgeschwindigkeit eine sehr kleine ist; weitere 10 gr reduzierten die Vanadinsäure bis zum Potential 0,99 Volt, woselbst es konstant blieb. Schon aus dem Umstand, dass ich zu demselben Endpotential gelangte, wie bei dem Versuche mit Methylalkohol, kann gefolgert werden, dass sich der Aethylalkohol gegen die Vanadinsäure ebenso verhält wie der Methylalkohol, sodass also auch bei der darauffolgenden Elektrolyse dieselben Erscheinungen zu erwarten sind, vor allem, dass der Prozess nach 2 Richtungen — Aldehyd- und Säurebildung — verlaufen wird.

Die Elektrolyse wurde mit der bei dem obigem Versuche erhaltenen Lösung bei 50° ausgeführt. Die Stromstärke betrug zu Beginn 0,1 Am.

Zeit in Minuten	J	Anoden-	Eigen-	Bemerkungen
vor Stromschluss		+ 0,99	+ 0,99	grün;
30	0,1	1,59	1,01	„
60	0,1	1,65	1,01	„
90	0,1	1,72	1,01	„
120	0,1	1,63	1,03	„
150	0,1	1,69	1,03	„
180	0,1	1,79	1,05	„
210	0,1	1,81	1,05	„
270	0,1	1,72	1,05	„
300	0,1	1,83	1,05	grün; Gasentwicklung
330	0,2	1,97	1,05	„ „
360	0,2	1,99	1,07	„ „
420	0,5	2,07	1,07	„ „

Zunächst ist zu konstatieren, dass die anodischen Potentiale nach Stromschluss ungefähr dieselben periodischen Schwankungen, die auch beim Methylalkohol beobachtet wurden, aufweisen. Nachdem dieselben ziemlich rasch auf 1,72 Volt anschnellen, erreichen sie nach fünfstündiger Elektrolyse unter stetigem Steigen und Fallen den Wert 1,83 Volt, bei welchem die Gasentwicklung stattfindet. Die Eigenpotentiale werden wie gewöhnlich ganz regelmässig positiver und bleiben bei 1,01, 1,03 und 1,05 Volt längere Zeit konstant, was zum Teil auch bei der Oxydation des Methylalkohols festgestellt wurde. Aus diesem Umstande wäre nun gleichfalls zu schliessen, dass der Aethylalkohol sich sehr gut oxydieren lässt, wenn das Vanadin nicht die üble Eigenschaft hätte, bei diesem Potentiale zur Diaphragmabildung zu neigen und den elektrolytisch erzeugten Sauerstoff dann nur mehr zum geringen Teil zu übertragen. Da die Gasentwicklung übrigens erst nach fünfstündiger Elektrolyse beobachtet wurde, bei dem Versuch mit Methylalkohol aber schon nach 4 Stunden, berechtigt dieses Verhalten zu der Annahme, dass der Aethylalkohol vielleicht etwas stärker depolarisierend auf das Vanadin wirkt, wodurch der Sauerstoff von demselben besser übertragen würde.

Der Elektrolyt wurde nach Unterbrechung des Versuches zwecks Prüfung auf Aldehyd und Säure bis auf ein Drittel des Volumens abdestilliert und wie auf Seite 67 beschrieben, geprüft. Der Acetaldehyd wurde durch sein Verhalten zu einer ammoniakalischen Silbernitratlösung in der Wärme erkannt; die Essigsäure wurde durch die Bildung von Essigsäureaethylester beim Erhitzen mit einem Gemisch von Aethylalkohol und konzentrierter Schwefelsäure nachgewiesen. Beim Erwärmen des Destillates mit dieser Mischung trat der angenehme Geruch des Esters auf.

Die Lösung enthielt einen Ueberschuss von 15 gr Alkohol; davon wurden bis zum Beginn der Sauerstoffentwicklung nur 0,54 gr oxydiert. Es kann daher, wie beim Methylalkohol auch konstatiert wurde, die Oxydation nur mit sehr schlechter Ausbeute vor sich gegangen sein.

Der Vollständigkeit halber sei auch in aller Kürze der mit

Paraldehyd ($C H_3 C O H)_3$

angestellte Versuch angegeben. Der Acetaldehyd bildet bei Gegenwart von Schwefelsäure leicht Kondensationsprodukte; da bei allen Versuchen in schwefelsaurer Lösung gearbeitet wurde, ging ich statt vom Acetaldehyd von seinem Kondensationsprodukt, dem Paraldehyd, aus, um eventl. auftretenden Komplikationen vorzubeugen. Zu 100 ccm Vanadinsäure wurden vorerst 1 gr Aldehyd gegeben und bei 50° gerührt. Dabei ergaben sich folgende Tatsachen:

Zeit in Minuten	Aldehyd in gr	Eigenpotential	Bemerkungen
0	0	+ 1,21	gelb
30	1	1,15	„
90		1,11	grün
150		1,09	„
180		1,09	„
240	5	1,07	„
300		1,07	„

Man sieht, dass hier die Reaktion ebenfalls nur langsam von statten geht. 1 gr Aldehyd vermochte erst nach dreistündigem Rühren das Potential der Vanadinsäure von 1,21 auf 1,09 Volt zu bringen; der Zusatz von weiteren 5 gr veranlasste innerhalb einer Stunde nochmals eine Erniedrigung des Potentiales um 0,02 Volt, womit Konstanz erreicht und der Prozess beendet war. Wenn ich bei diesem Versuche von einer elektrolytischen Oxydation der erhaltenen Lösung Abstand nahm, so waren dafür dieselben Gründe massgebend, die bereits bei dem Versuch mit Ameisensäure angeführt wurden. Die obigen Potentialwerte besagen ohne weiteres, dass auch hier eine quantitative Oxydation unmöglich ist, da bei der Elektrolyse der Punkt der Gasentwicklung unterhalb des Potentiales 1,07 Volt liegt.

In der Einleitung wurde bereits darauf verwiesen, dass in einer Patentanmeldung der Höchster Farbwerke das Vanadin als Sauerstoffüberträger bei der elektrolytischen Oxydation von Anthracen zu Anthrachinon mittels Bleianoden vorgeschlagen wurde. Es war daher für die Ergebnisse dieser Arbeit von besonderem Interesse, speziell noch einige Versuche mit

Anthracen $C_{14}H_{10}$

anzustellen. Zunächst sollte der Prozess bei Verwendung von Platin als Elektrodenmaterial näher studiert werden. Zu diesem

Zwecke stellte ich den Potentialabfall einer durch Anthracen reduzierten Vanadinsäurelösung bei 50° fest, indem ich zu 100 ccm derselben 1 gr dieses Körpers fügte. Nachstehende Zahlen gewähren einen näheren Einblick in den Verlauf der Reaktion:

Zeit in Minuten	Anthracen in gr	Eigenpotential	Bemerkungen
0	0	+ 1,21	gelb
30	1	1,15	grün
90		1,13	„
150		1,07	„
210	1	1,07	„
300		1,07	„

Dass eine Reaktion zwischen den beiden Körpern stattgefunden, ist aus den obigen Zahlen ersichtlich. Allerdings muss aus dem langsamen Abfallen der Potentiale schon an dieser Stelle gefolgert werden, dass der Prozess keineswegs quantitativ verlaufen wird, da die Vanadinsäure durch das Anthracen nur bis zum Potential 1,07 Volt reduziert wurde. Die erhaltene Lösung verwendete ich zur Elektrolyse, die bei der gleichen Temperatur wie der obige Versuch durchgeführt wurde.

Zeit in Minuten	J	Anoden-	Eigen- potential	Bemerkungen
30	0,1	+ 1,49	+ 1,07	grün;
60	0,1	1,63	1,07	„
90	0,1	1,65	1,09	„
120	0,1	1,61	1,09	„
180	0,1	1,65	1,11	„
240	0,1	1.69	1,11	„
270	0,2	1.95	1,13	grün; Gasentwicklung
300	0,2	1,93	1,13	„
360	0 2	2,07	1,13	„

Aus der Tabelle geht hervor, dass sofort nach Stromschluss das Potential an der Anode von 1,07 auf 1,49 Volt ansteigt und hierauf unter stetigem Sinken und Steigen langsam in die Höhe geht, während das Eigenpotential kontinuierlich positiver wird, teilweise sogar konstant bleibt, sodass

man zu der Annahme kommen könnte, dass hier die Oxydation des Anthracens sehr regelmässig vor sich geht. Mit der Vergrösserung der Stromstärke auf 0,2 Am. tritt bei dem Potential 1,13 Volt Sauerstoff auf, einem Potential, das weit entfernt ist von dem Punkt, bei welchem in allen übrigen Versuchen die Gasentwicklung einsetzte. Jedenfalls erfolgt hier die Sauerstoffabgabe erst unter höherem Druck; es scheint also das Anthracen sich bei der Oxydation durch Vanadinsäure viel günstiger zu verhalten, als bei allen bisherigen Versuchen.

Um diese Verhältnisse genauer kennen zu lernen, führte ich auch eine Elektrolyse aus, bei der direkt von einer Vanadylsulfatlösung ($^2/_5$ grammatome Vd. und 2. f. äquiv. Schwefelsäure) ausgegangen wurde, die ausserdem 1 gr Anthracen enthielt. Der Versuch sollte mit 0,1 Am. Stromstärke durchgeführt werden, um so vielleicht die Gasentwicklung zu vermeiden; die Temperatur betrug 50°. Die Elektrode war die gleiche.

Zeit in Minuten	J	Anoden-	Eigen- potential	Bemerkungen
vor Stromschluss		+ 0,95	+ 0,95	blau
30	0,1	1,51	0,95	„
60	0,1	1,45	0,97	blaugrün
90	0,1	1,69	0,99	„
120	0,1	1,79	1,01	„
150	0,1	1,69	1,03	„
180	0,1	1,65	1,03	„
210	0,1	1,91	1,05	grün; Gasentwicklung
240	0,1	1,89	1,05	„ „
270	0,1	2,01	1,09	„ „

Wenn man die Tabellen näher betrachtet, so sieht man, dass die an der Arbeitselektrode gemessenen Potentiale nahezu dieselben sind wie beim vorigen Versuche. Dieselben werden abwechselungsweise grösser und kleiner, eine Erscheinung, die bereits bei dem Versuche mit Oxalsäure näher beleuchtet wurde; dort wurde die Ursache für das fortwährende Schwanken der Potentiale in der variierenden Konzentration, also in den verschiedenen Reaktionsgeschwindigkeiten erblickt. Die Eigenpotentiale gehen sehr langsam in die Höhe, sodass das Vanadin offenbar nur wenig oxydiert wird. Es wird daher der Prozess

hauptsächlich in einer anodischen Oxydation des Anthracens bestehen, neben welcher allerdings auch die des Vanadins hergeht, wie aus den fortwährenden Zunahmen der Eigenpotentiale hervorgeht. Diese Beobachtung dürfte dazu geeignet sein, das Verhalten der anodischen Potentiale in etwas anderer Weise zu erklären als dies bei der Oxalsäure geschehen ist. Man kann der Ueberlegung die Tatsache zu Grunde legen, dass der ganze Prozess vor allem in einer anodischen Sauerstoffentwicklung besteht; damit ist natürlich eine fortwährende Aenderung des Potentiales an der Anode verbunden. Die Abgabe des elektrolytisch erzeugten Sauerstoffes erfolgt aber nicht in dem Masse, als derselbe die Elektrode beläd. Man muss sich dabei vorstellen, dass immer erst eine gewisse Menge Sauerstoff abgeschieden werden muss, bevor derselbe mit dem organischen Körper, der oxydiert werden soll, zur Reaktion gebracht wird. Wenn nun diese eingesetzt hat, wird so viel Sauerstoff in Reaktion treten, dass das Anodenpotential unter den anfänglichen Wert heruntergeht, bei welchem die Reaktion ihren Anfang genommen hat. Nun muss sich die Elektrode wieder mit Sauerstoff beladen, wodurch die Potentiale positiver werden; erst mit Erreichung eines gewissen Wertes findet die Reaktion in gleicher Weise statt. Je höher nun im Laufe des Oxydationsprozesses das Anodenpotential steigt, desto geringer werden die Differenzen der Potentiale, da der unter höheren Druck gebrachte Sauerstoff an und für sich viel energischer wirkt, seine Konzentration in der Elektrode also viel weniger geändert wird. In der Nähe von 1,05 Volt aber wird schliesslich freier Sauerstoff aus der Elektrode austreten, wobei das Anodenpotential plötzlich um 0,3 Volt ansteigt, ein Zeichen für die inzwischen eingetretene Diaphragmenbildung, der in der Lösung wieder das charakteristische Potential von 1,05 Volt entspricht.

Eine Erklärung für den bei den 2 Elektrolysen verschieden gefundenen Beginn der Gasentwicklung hat sich nicht finden lassen. Um zu sehen, ob vielleicht bei Verwendung eines andern Anodenmateriales sich Aufschlüsse erhalten lassen, habe ich noch einen Versuch mit einer Bleianode ausgeführt.

Der Elektrolyt bestand aus 100 ccm Vanadylsulfatlösung, die dieselbe Konzentration wie in dem eben beschriebenen

Versuch besass. Zur Oxydation wurde 1 gr Anthracen verwendet. Die Bleianode hatte eine Oberfläche von 45,5 cm^2. Die Versuchsbedingungen waren die gleichen wie vorher, nämlich 0,1 Am. Stromstärke und 50° C.

Zeit in Minuten	Anoden-	Eigen- potential	Bemerkungen
vor Stromschluss	+ 0,95	+ 0,95	blau
30	1,52	0,95	blau; PbO_2 auf d. Elektrode
60	1,65	0,99	blau
90	1,61	0,99	blaugrün
120	1,69	1,01	„
150	1,69	1,01	grün
180	1,65	1,03	„
210	1,95	1,05	grün; Gasentwicklung
240	1,83	1,05	„ „
270	1,89	1'07	„ „
300	1,98	1,09	„ „

Vergleicht man die Zahlen obiger Tabelle mit jenen von Seite 75, so sieht man, dass trotz Aenderung des Elektrodenmaterials in den Potentialen kein wesentlicher Unterschied besteht. Es zeigen die Anodenpotentiale, nachdem sie anfänglich auf den Wert 1,52 Volt angeschnellt sind, dieselben Schwankungen und nach dreistündiger Elektrolyse findet in beiden Fällen der gleiche Sprung von 1,65 auf 1,95 Volt statt, bei welchem das Eigenpotential 1,05 Volt erreicht ist, nachdem dieses in der gleichen Weise, wie dort, langsam in die Höhe ging. Hier tritt auch die unvermeidliche Gasentwicklung auf.

Der Unterschied, dass bei der ersten Elektrolyse die Sauerstoffabgabe erst bei 1,13 Volt, bei der zweiten und dritten dagegen schon bei 1,05 Volt erfolgte, kann vielleicht auf folgende Weise erklärt werden:

Man muss annehmen, dass die Aenderung des Zustandes der Elektrode eine zeitliche ist; auch ist dieselbe nicht allein abhängig von dem Zustande des Elektrolyten sowie von dem Material der Anode. Die Anodenpotentiale bleiben bei allen den Prozessen, die nur sehr langsam vor sich gehen, nicht konstant, sondern gehen vielmehr im Verhältnis der Zunahme der Zeit und Stromdichte in die Höhe, auch trotz eines geringen fortwährenden Verbrauchs von Sauerstoff für die Oxydation. Schliess-

lich kommt ein Punkt, wo das Potential für die Sauerstoffentwicklung erreicht wird. Dieser Punkt muss also, wenn man von einer vierwertigen Vanadinlösung ausgeht, immer früher gefunden werden als wenn eine schon vorher teilweise oxydierte Vanadinlösung zur Verwendung kommt, da in letzterem Falle die Zeitdauer bis zur Erreichung eines gleichen Flüssigkeitspotentiales geringer ist. Dabei spielt selbstverständlich auch das Oxydationspotential des Körpers, der der Oxydation unterworfen werden soll, eine Rolle. Es ist erklärlich, dass in dem Beispiel mit Anthracen die Sauerstoffentwicklung bei 1,13 Volt, in jenem mit Formaldehyd bei 1,07 Volt auftritt.

Die Angaben der Höchster Farbwerke treffen also, wenigstens was die Oxydation von Anthracen anbelangt, nicht zu.

Auch dieser Versuch hat aufs Neue bestätigt, dass **mittels Vanadin eine Oxydation von technischer Bedeutung nicht ausgeführt werden kann.** Zur Oxydation von 1 gr Anthracen sind theoretisch ca. 1 Am.-Stunde nötig, während wie aus den Tabellen hervorgeht, bereits nach 0,4 Am.-Stunden freier Sauerstoff entweicht und für die Oxydation nicht mehr in Betracht kommt. Um feststellen zu können, ob ein Teil des Anthracens in Anthrachinon übergeführt wurde, filtrierte ich nach Unterbrechung der dritten Elektrolyse die Lösung ab. Auf dem Boden hatte sich während des Versuches ein braungefärbter Körper abgesetzt, während oben gelbe Blättchen von unverändertem Anthracen sich vorfanden. Ein kleiner Teil des Rückstandes auf dem Filter wurde nach mehrmaligem Auswaschen mit Wasser aus heissem Eisessig umkristallisiert und unter dem Mikroskope betrachtet. Dabei waren lange spiessige gelbe Nadeln von **Anthrachinon neben gelben Blättchen von Anthracen zu erkennen.**

Bei den Oxydationsversuchen der reinen Vanadylsulfatlösung hat wie auf Seite 19 angegeben, eine platinierte Platinanode so merkwürdige und auffallende Abweichungen gegenüber dem andern Anodenmaterial gezeigt. Es erschien daher angebracht, einige der im Vorhergehenden ausgeführten Versuche auch mit einer

platinierten Platinanode

zu studieren.

Versuch mit Methylalkohol CH_3OH.

100 ccm der Vanadinsäure wurden bei 50° mit 5 gr Alkohol bis zur Konstanz der Potentiale gerührt. Da sich zwischen den am platinierten Platinblech und der Hilfselektrode gemessenen Werten stets kleine Differenzen von durchschnittlich 0,02 Volt ergeben hatten, wurde die Messung der Potentiale an beiden Elektroden ausgeführt. In nachfolgender Tabelle sind dieselben zusammengestellt:

Zeit in Minuten	Alkohol in gr	Potential am platinierten Blech	Potential am Hilfselektrode	Bemerkungen
0	0	+ 1,21	+ 1,19	gelb
30	5	1,17	1,15	grün; schw. Gasentwicklg.
60		1,13	1,11	„ keine „
120		0,69	1,05	blau; lebhafte „
180		0,67	0,97	„
240		0,95	0,93	„
300—360	5	0,95	0,93	„

Während anfangs die Potentiale ganz langsam wie gewöhnlich abfallen, tritt nach zweistündigem Rühren mit Erreichung des Wertes 1,05 Volt plötzlich eine stürmische Gasentwicklung auf, nachdem vorher bereits eine schwache Entwicklung beobachtet wurde, die aber bald wieder nachliess. Dabei sank das am platinierten Platinblech gemessene Potential auf 0,67 Volt, dem Potential des vierwertigen Vanadins entsprechend, herab; gleichzeitig nahm die grüngefärbte Lösung eine tiefblaue Farbe an. Merkwürdigerweise aber erreichen die an der Hilfselektrode gefundenen Werte auch nicht annähernd dieses Potential, sondern sinken bis 0,93 Volt, woselbst auch nach Zusatz von 5 gr Alkohol innerhalb einer Stunde keine Aenderung mehr zu konstatieren war. Nachdem die Gasentwicklung aufhörte, nahmen die am platinierten Platinblech gemessenen Potentiale wieder einen positiveren Charakter an und erreichten bei 0,95 Volt ihren höchsten Wert.

Es war nun von Interesse, etwas über das bei der Oxydation des Alkohols entstandene Gas zu erfahren, das offen-

bar nur durch eine weitgehende Spaltung desselben entstanden sein konnte. Ich nahm eine kleine Aenderung an der Apparatur vor und setzte an Stelle des Witt'schen Rührers einen gasdichten Verschluss, wie auf Seite 8 erwähnt, auf, in dem sich nun der Rührer befand. Ein zweiter Versuch wurde genau in derselben Weise und unter den nämlichen Bedingungen, wie oben beschrieben, angesetzt. Sobald die Gasentwicklung begann, leitete ich das entstandene Gas in eine mit dem Apparate verbundene Eudiometerröhre, um es einer Analyse zu unterwerfen.

Die Potentialmessung ergab dieselben Werte, die die Tabelle auf Seite 79 aufweist. Bei 1,05 Volt setzte eine heftige Gasentwicklung ein; das von der Eudiometerröhre in eine Hempelbürette übergeleitete Gas wurde auf CO_2, O und CO untersucht. Dabei ergab sich folgendes Resultat:

CO_2 : 5,4%
O_2 : 4,4%
CO : 8,2%

Eine Aufklärung dieser merkwürdigen Erscheinung ergibt sich aus folgendem:

Die Potentiale lassen erkennen, dass der ganze Vorgang durch das platinierte Platinblech vermittelt wird und sich also fast ganz allein an seiner Oberfläche abspielt. Die an demselben gemessenen Werte sind daher nicht gleich denen der Hilfselektrode, sondern sie sind viel niedriger; denn es dauert längere Zeit, bis durch Diffusion die Schicht an der platinierten Elektrode durch unveränderte Lösung ersetzt ist. Der gleiche Grund lässt andererseits das Potential der Lösung nur langsam sich ändern. Die am platinierten Platinblech einsetzende Oxydation des Alkohols durch die vorhandene Vanadinsäure geht zuerst langsam von statten, wobei die Potentiale allmählich zurückgehen. Dabei muss eine schwache Verbrennung des Alkohols stattfinden, wenigstens lässt sich die beobachtete schwache Gasentwicklung nicht anders auslegen. Dieselbe hört nach einiger Zeit auf, da durch das Hinzukommen neuer Vanadinlösung und Alkohol der Prozess von neuem beginnt. Sobald das Eigenpotential den Wert 1,05 Volt erreicht, tritt

die stürmische Gasentwicklung ein; dabei sinkt das Potential der platinierten Elektrode rasch auf 0,69 Volt, ein Beweis dafür, dass die Reaktion, die vorher langsam verlaufen ist, nun mit grosser Geschwindigkeit vor sich geht. Dadurch wird eine grössere Menge Alkohol auf einmal verbrannt und das Potential des vierwertigen Vanadins erreicht, trotzdem ausserhalb der Elektrode die vanadinsäurehaltige Flüssigkeit ein Potential von 0,97 Volt besitzt. Nach dieser stürmischen Reaktion tritt wieder Ruhe ein und das Anodenpotential, welches zuerst noch einen kleinen Abfall erlitt, erhebt sich durch Diffusion, aus der Lösung her, allmählich wieder auf den Wert 0,95 Volt, der dem Potential der Lösung selbst naheliegt. Haben sich so schliesslich die Potentiale ausgeglichen, so tritt auch eine weitere Aenderung nicht mehr ein, was um so merkwürdiger ist, als das Potential der Lösung eigentlich viel höher liegt als das Potential, das an der platinierten Platinelektrode herrschte. Es scheint also dann ein Gleichgewichtszustand einzutreten.

Der Gasanalyse nach zu schliessen, wird der Alkohol sofort in Ameisensäure übergeführt, die dann ihrerseits zu Kohlendioxyd verbrannt wird. Unaufgeklärt bleibt vorläufig noch die Anwesenheit von Kohlenmonoxyd in dem erhaltenen Gasreste, das entweder aus dem Alkohol durch direkte Abspaltung im Sinne der Reaktionsgleichung

$$CH_3OH + 2O = CO + 2H_2O$$

entstanden sein kann, oder durch Oxydation des intermediär gebildeten Formaldehydes. Letzteres erscheint jedoch weniger glaubhaft, denn es ist nicht gut anzunehmen, dass bei dem raschen Verlauf des Prozesses ein zuerst gebildetes Zwischenprodukt, dessen Menge nur klein sein kann, die Reaktion derartig beeinflusst. Ein später ausgeführter Versuch mit Formaldehyd sollte diese Frage entscheiden.

Dieses merkwürdige Verhalten des platinierten Platinbleches veranlasste mich, in der gleichen Weise einen Versuch mit

konzentrierter Ameisensäure H C O O H

auszuführen. 5 gr derselben veränderten das Potential der Vanadinsäure bei 50° in folgender Weise:

Zeit in Minuten	Säure in gr	Potential am plat. Ptblech	Potential am Hilfselektrode	Bemerkungen
0	0	+ 1,21	—	gelb
30	5	+ 1,11	+ 1,09	grün; lebhafte Gasentw.
60		1,07	1,05	„ „ „
90		1,01	0,99	„ „ „
120		0,97	0,95	„ „ „
150		0,95	0,93	blau; schwache „
180		0,83	0,81	„ unterbrochen bis zum nächsten Tag
30		+ 0,65	+ 0,93	blau; schwache Gasentw.
60		0,55	0,87	„ „ „
90		0,49	0,83	„ „ „
120		0,47	0,83	„ „ „
150		0,67	0,79	„ „ „
180	5	0,75	0,73	„
240		0,75	0,73	„

Aus der Tabelle ist zu ersehen, dass im Gegensatz zu dem Versuch mit Methylalkohol die Gasentwicklung gleich am Anfang stattfindet, doch ist sie gemässigt. Nach dem Zusatz von 6 gr Ameisensäure gehen die Potentiale zuerst ganz stetig zurück und sie zeigen, an dem platinierten Platinblech und der Hilfselektrode gemessen, nur einen kleinen konstanten Unterschied. Der Vorgang erfolgt also verhältnismässig langsam, so dass die Diffusion gleichen Schritt mit der Aenderung der Lösung halten kann. Später allerdings stellen sich wieder grössere Differenzen ein, die darauf hindeuten, dass die Reaktion an der Elektrode schneller erfolgt, als die Diffusion, bis schliesslich wie bei dem Versuch mit Methylalkohol wieder Ausgleich stattfindet und die Potentiale an der platinierten Elektrode und Hilfselektrode gleich werden. Bei den Potentialen an der platinierten Elektrode fällt auf, dass sie viel tiefer heruntergehen, als im Falle des Methylalkoholes beobachtet wurde. Es wirkt also die Ameisensäure unter Vermittlung von Platinmohr viel energischer reduzierend auf die Vanadinsäure ein als der Methylalkohol. Das durch

die Oxydation der Ameisensäure entstandene Gas wurde zwecks Prüfung auf seine Bestandteile einer Analyse unterworfen und dabei nachstehendes Ergebnis erhalten:

CO_2 : 23,6 %
O_2 : 14,8 %
CO : 0,0 %

Wie vermutet, bestand dasselbe aus Kohlensäure, die durch Zersetzung der zugesetzten Säure in Wasser- und Kohlendioxyd entstanden war, während der Sauerstoff vornehmlich aus der im Apparate eingeschlossenen Luft entstammt.

Um noch zu prüfen, ob die Quelle für das Kohlenmonoxyd bei dem Versuch mit Methylalkohol nicht etwa der durch Oxydation daraus entstehende Formaldehyd sei, führte ich noch einige Versuche mit

40 % Formaldehyd H C O H

aus.

Zeit in Minuten	Aldehyd in gr	Potential am Pt-blech	Potential am Hilfselektrode	Bemerkungen
0	0	+ 1,21	+ 1,19	gelb
60	5	1,17	1,15	grün
90		1,11	1,09	„
150		1,05	1,03	„
210		0,99	0,97	blau
270		0,73	0,79	
330		0,65	0,67	
390	5	0,63	0,61	
450		0,63	0,61	

Die Potentiale nehmen zuerst regelmässig ab; erst bei 0,97 Volt entstehen Unterschiede, die jedenfalls wie dort auch, auf verschiedene Schichtenbildung an der Elektrode zurückzuführen sind. Bei 0,63 bezw. 0,61 Volt tritt ein Gleichgewichtszustand und zugleich eine Konstanz der Potentiale ein, da sich dieselben auf Zusatz von weiteren 5 gr Formaldehyd nicht mehr änderten. Beim Betrachten der Tabelle ist auffallend, dass sich der ganze Prozess ohne Gasentwicklung vollzieht, obwohl zu erwarten gewesen wäre, dass die durch Oxydation des Aldehydes entstehende Ameisensäure schon direkt bei ihrer Bildung zu Kohlendioxyd verbrannt wird und

dementsprechend auch die Vanadinsäure bis zum Potential 0,47 Volt reduzieren würde. Es scheint aber nach diesen Resultaten, dass die gebildete Säure unter dem Einfluss des überschüssigen Aldehydes vor weiterer Oxydation geschützt wird und dass schliesslich ein Gleichgewicht unter den drei Körpern, dem Vanadin, der Säure und dem Aldehyd geschaffen wird. Da eine Gasentwicklung nicht stattfindet, so ist übrigens mit Sicherheit bewiesen, dass das bei der Oxydation von Methylalkohol gefundene Kohlenmonoxyd nur aus dem Alkohol selbst herrühren kann.

Mit dieser, einen grossen Ueberschuss an Aldehyd enthaltenden Lösung führte ich bei 50° und mit 0,1 Am. Stromstärke noch eine Elektrolyse unter Verwendung des platinierten Platinbleches als Anode aus.

Zeit in Minuten	Anoden-	Eigen-potential	Bemerkungen
vor Stromschluss	+ 0,63	+ 0,61	blau
nach „	+ 0,97	+ 0,63	„
30	1,03	0,89	„
60	1,01	0,97	„
90	1,03	0,97	„
120	1,01	0,99	„
150	1,05	1,01	unterbrochen bis zum nächsten Tag
30	+ 1,07	+ 1,01	
60	1,05	1,01	
90	1,03	1,01	
120	1,05	1,01	
150	1,03	1,01	

Merkwürdig vor allem ist die periodisch auftretende Gasentwicklung. Dieselbe setzt mit Erreichung des höchsten Potentiales ein, worauf dasselbe um ca. 0,2 Volt zurückgeht. Hier findet eine Gasentwicklung nicht mehr statt. Das Potential nimmt vielmehr erst zu, bevor eine solche wieder beobachtet werden konnte. Dieser Vorgang wiederholte sich noch ca. 2 Stunden lang, worauf der Versuch unterbrochen wurde. Wie die Tabelle ferner ergibt, steigen die Anodenpotentiale unter den stets beobachteten Schwankungen langsam an. Es

konnte auch hier die Beobachtung gemacht werden, dass bei Verwendung einer platinierten Platinanode deren Potentiale gegenüber den Eigenpotentialen viel niedriger bleiben, als wenn ein blankes Platinblech verwendet wurde. So steigen sie nach Stromschluss auf 1,03 Volt an, gehen nach $^1/_2$ Stunde auf 1,01 Volt zurück, um dann abermals in die Höhe zu gehen. Die Eigenpotentiale dagegen nehmen ganz regelmässig zu, eine Erscheinung, die auch bei den Versuchen mit blankem Platinblech in ähnlicher Weise konstatiert wurde.

Ich führte zuletzt noch einen Versuch in der Weise aus, dass zuerst eine mit Schwefelsäure angesäuerte Formaldehydlösung in den Apparat eingefüllt und deren Potential bestimmt wurde, worauf der Lösung eine Vanadinsäurelösung von bekanntem Potential (+ 1,21 Volt) allmählich zugefügt wurde.

Es wurde eine Lösung von 10 gr Aldehyd in 100 ccm Wasser benützt, denen ich ca. 9 gr konzentrierte Schwefelsäure zufügte, sodass annähernd die gleichen Konzentrationsverhältnisse in Bezug auf Aldehyd und Säure gegeben waren, wie bei dem Versuch mit Vanadinlösung. Die Messung des Potentiales wurde am platinierten Platinblech und an der Hilfselektrode bei 50° vorgenommen und führte zu folgendem Ergebnis:

$HCOH/H_2SO_4$ verd. am plat. Platinblech gemessen: + 0,21 Volt
$HCOH/H_2SO_4$ „ an der Hilfselektrode „ : + 0,51 „

Nach zweistündigem Rühren stellten sich die Potentiale auf die Werte 0,31 bezw. 0,51 Volt ein und blieben während einer Stunde konstant. Der Unterschied der Potentiale, der auch bei den früheren Versuchen stets konstatiert wurde, ist demnach nur in der verschiedenen Beschaffenheit des angewandten Platinmateriales zu suchen.

Zu der oben erhaltenen Aldehydlösung wurde Vanadinsäure vom Oxydationspotential 1,21 Volt und der Zusammensetzung: $^2/_5$ grammatome Vd. und 2 f. äquiv. Schwefelsäure in kleinen Portionen zugegeben. Die am platinierten Platinblech gemessenen Werte sind in folgender Tabelle zusammengefasst. Die Temperatur betrug durchschnittlich 50°.

Zeit in Minuten	Konzentrat. der V_2O_5	Potential am plat. Pt-blech	Bemerkungen
0		+ 0,31	farblos
nach 30	1 Tropfen der Lösung	0,43	blau
90	2 „ „ „	0,33	„
120	3 „ „ „	0,33	„
—	2 ccm	+ 0,51	„
		0,45	„
		0,39	„
nach 60		0,35	„
„ 90		0,35	„
—	2 ccm	+ 0,49	„
„ 60		0,39	„
„ 90		0,39	„
—	2 ccm	+ 0,49	„
„ 90		0,39	„
—	2 ccm	+ 0,49	„
„ 90		0,39	„
—	2 ccm	+ 0,49	„
„ 90		0,37	„
—	2 ccm	+ 0,47	„
„ 90		+ 0,39	„
—	5 ccm	+ 0,51	„
„ 90		0,41	„
—	5 ccm	+ 1,05	„
„ 90		0,43	„
—	5 ccm	+ 0,95	„
„ 90		0,45	„
—	5 ccm	+ 0,95	„
„ 90		0,69	„
—	10 ccm	+ 0,95	„
„ 90		0,69	„
—	10 ccm	+ 0,97	„
„ 90		0,69	„
	Gesamtmenge: **45 ccm V_2O_5**		

Um die Tabelle zu vereinfachen, wurde nur das Zeitintervall zwischen den einzelnen Zugaben von Vanadinsäure eingetragen; es ist aber stets $^1/_2$ Stunde lang Konstanz des Potentiales vorhanden gewesen.

Wie aus der Tabelle zu ersehen ist, wurden im Ganzen 45 ccm Vanadinsäure zugesetzt, welche Menge im Stande war, 0,3 gr Formaldehyd zu oxydieren. Bei Zusatz kleineren Mengen Vanadins wurde dasselbe anfangs sofort reduziert, wobei das Potential der Formaldehydlösung zunächst erhöht wurde, sich aber nach einiger Zeit wieder dem ursprünglichen Werte näherte. Je mehr Vanadin zu der Lösung hinzugebracht wurde, desto weniger kommen die dadurch hervorgerufenen Potentiale dem Anfangswerte gleich. Sie nehmen einen immer stärkeren positiven Charakter an. Zuletzt tritt Konstanz ein und selbst ein Zusatz von 2 mal 10 ccm der Vanadinlösung bewirkt keine Aenderung des Potentiales mehr, welches nun bei 0,69 Volt stehen bleibt. Man könnte daraus folgern, dass das eigentliche Oxydationspotential des Formaldehydes eben 0,69 Volt ist. Da dieser in sehr grossem Ueberschuss vorhanden ist, so wird alle neu hinzukommende Vanadinsäure bis zu diesem Potential reduziert; man kann es also als das Gleichgewichtspotential zwischen Formaldehyd-, vier- und fünfwertigem Vanadin auffassen.

Zusammenfassung.

Bei der Durchführung der vorliegenden Arbeit ergaben sich die folgenden Resultate:

Die Oxydation des vierwertigen zum fünfwertigen Vanadin erfolgt in der Weise, dass zunächst der elektrolytisch erzeugte Sauerstoff quantitativ vom Vanadin aufgenommen wird. Mit Erreichung des Lösungspotentiales 1,05 Volt entsteht aber ein Diaphragma von Vanadinsäure auf der Elektrode, wodurch starke Erhöhung des Anodenpotentiales, Sauerstoffentwicklung und schlechte Stromausbeute bedingt sind. Diese Erscheinung wurde bei Verwendung eines Platindrahtnetzes, blanken bezw. platinierten Platinblechs und eines Bleibleches als Anode beobachtet.

Die Konzentration an Schwefelsäure darf nicht geringer als zweifach normal sein, es findet sonst eine Ausscheidung von festem Vanadinpentoxyd im Elektrolyten statt. Keine Rolle spielt dagegen die Konzentration des Vanadins.

Bei Zusatz von Salzsäure, verdünnter Ueberchlorsäure und Manganosalzen bei der Elektrolyse von Vanadylsulfat war ein katalytischer Einfluss nicht zu konstatieren.

Ungesättigte Gase können wegen der Gegenwart von Schwefelsäure, die unerwünschte Nebenreaktionen bewirkt, für die Oxydation nicht in Betracht kommen.

Die Oxydation von Methyl- und Aethylalkohol erfolgt in der Weise, dass die entsprechenden Aldehyde

und Säuren entstehen; in der Hauptsache aber besteht der Prozess in einer Verbrennung der betreffenden Körper zu Kohlendioxyd und Kohlenmonoxyd.

Tetramethylparadiamidodiphenylmethan lässt sich in das entsprechende Hydrol überführen, allerdings nur mit etwa 50% Ausbeute. Die weitere Oxydation zum Tetramethyldiamidobenzophenon führt zu einer vollständigen Verbrennung desselben.

Eine quantitative Oxydation eines organischen Körpers bei Gegenwart von Vanadin mit technisch brauchbaren Stromdichten auszuführen, erwies sich als gänzlich unmöglich, da es nicht gelingt, selbst mit äusserst kleinen Stromdichten ein konstantes Potential zu erzielen und da bei Ueberschreitung des Lösungspotentiales von 1,05 Volt stets Sauerstoff in elementarem Zustande entweicht.